

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN SİMÜLASYONU VE  
KATALİTİK FİLTRENİN ÜRÜN GAZI ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL  
OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gökçen ÖZKARA**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**OCAK 2018**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN SİMÜLASYONU VE  
KATALİTİK FİLTRENİN ÜRÜN GAZI ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL  
OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gökçen ÖZKARA**

**(155103004)**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fikret YÜKSEL**

**İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Atilla ERSÖZ**

**OCAK 2018**

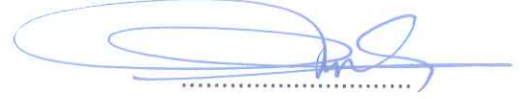


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155103004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gökçen ÖZKARA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN SİMÜLASYONU VE KATALİTİK FİLTRENİN ÜRÜN GAZI ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Prof. Dr. Fikret YÜKSEL  
Yalova Üniversitesi



**İkinci Danışmanı :** Doç. Dr. Atilla ERSÖZ  
TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü



**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Fikret YÜKSEL  
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT  
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ  
Çankırı Karatekin Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 22 Aralık 2017  
**Savunma Tarihi :** 29 Ocak 2018





*Sevgili Ailem' e,*





## ÖN SÖZ

Çalışmalarımın yürütülmesinde tavsiye ve yönlendirmeleri ile yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren değerli hocam **Prof. Dr. Fikret YÜKSEL**'e verdiği emekler için çok teşekkür ederim. Birlikte çalışma fırsatını bulduğum saygıdeğer eş danışmanım **TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Başuzman Araştırmacı Doç. Dr. Atilla ERSÖZ**'e iş yoğunluğuna rağmen bana zaman ayırıp çalışmalarımın her aşamasında destek olduğu için çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların her safhasında desteklerini esirgemeyen **TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Uzman Araştırmacı Dr. Abdullah Zahid TURAN**'a ve **Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. Özlem TUNA**'ya yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim. Değerli görüş ve önerileriyle bana destek olan ve güler yüzünü hiç eksik etmeyen **TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Uzman Araştırmacı Dr. Yeliz DURAK ÇETİN**'e ve tüm proje ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 'Biyokütleden Gazlaştırma Yoluyla Hidrojen Üretim Teknolojisi' (213M765) Projesi "**TÜBİTAK 1003 Öncelikli Alanlar AR-GE Projeleri Destekleme Programı**" kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu projeyi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, attığım her yeni adımda beni cesaretlendiren ve asla yalnız bırakmayan sevgili aileme sonsuz sevgi ve güvenleri için teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi ve maddi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşlarım **Elif KÜÇÜKKAYA** ve **Merve SERT**'e sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2017

**Gökçen ÖZKARA**

**Enerji Sistemleri Mühendisi**



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖN SÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİ.....</b>	<b>7</b>
2.1 Biyokütle.....	7
2.2 Biyokütlenin Enerji Dönüşümü.....	9
2.2.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi.....	12
2.3 Biyokütle Gazlaştırma.....	14
2.4 Gazlaştırıcı Tipleri.....	17
2.5 Gazlaştırıcı Verimliliği.....	21
2.6 Gaz Temizleme.....	22
2.6.1 Gaz temizleme teknolojileri.....	23
2.6.1.1 Soğuk gaz temizleme sistemleri.....	23
2.6.1.2 Sıcak gaz temizleme sistemleri.....	23
2.6.2 Katran dönüşümü.....	27
2.6.2.1 Katran dönüşümüne etki eden faktörler.....	29
2.7 Su Gaz Dönüşümü (WGS).....	31
2.8 Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (PSA).....	32
<b>3. BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN ASPEN HYSYS</b>	
<b>PROGRAMI ile SİMÜLASYONU.....</b>	<b>33</b>
3.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyonu.....	43
3.1.1 Biyokütle Özellikleri.....	44
3.2 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyon Kabulleri.....	48
3.3 Fındık Kabuğu Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi.....	49
3.4 Badem Kabuğu Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi.....	52
3.5 Mısır Atıkları Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi.....	53
3.6 Ağaç Atıkları Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi.....	54
<b>4. KATRAN DÖNÜŞÜMÜ DENEY ÇALIŞMALARI ve ASPEN HYSYS ile</b>	
<b>MODELLENMESİ.....</b>	<b>55</b>
4.1 Katalitik Filtre Hazırlama.....	56
4.2 Katalitik Seramik Filtrenin Aktivite Testleri.....	59
4.2.1 Deneysel Çalışma Verileri.....	62
4.3 Katran Dönüşümü için Yapılan Simülasyon Çalışması.....	62
<b>5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>65</b>

5.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyon Çalışmaları Sonuçları.....	65
5.1.1 Fındık Kabuğu Atıkları Simülasyon Sonuçları.....	66
5.1.2 Badem Kabuğu Atıkları Simülasyon Sonuçları.....	72
5.1.3 Mısır Atıkları Simülasyon Sonuçları.....	77
5.1.4 Ağaç Atıkları Simülasyon Sonuçları.....	82
5.2 Katran Dönüşümü Deney Çalışmaları Sonuçları.....	92
5.3 Katran Dönüşümü Simülasyon Sonuçları.....	101
<b>6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>105</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>109</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>115</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>129</b>



## KISALTMALAR

<b>AO</b>	: Atık Odun
<b>ATR</b>	: Ototermal reformasyon
<b>BA</b>	: Badem Atığı
<b>CGE</b>	: Soğuk Gaz Verimliliği
<b>DPT</b>	: Devlet Planlama Teşkilatı
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>HHV</b>	: Üst ısı değeri
<b>IEA</b>	: Uluslararası Enerji Ajansı
<b>IGCC</b>	: Entegre Kömür Gazlaştırma Kombine Çevrimi
<b>IPA</b>	: Izo propil alkol
<b>LHV</b>	: Alt ısı değeri
<b>MFC</b>	: Kütleli Akış Ölçüm cihazı
<b>MI</b>	: Mısır Atığı
<b>MO</b>	: Mobilya Atığı
<b>MSW</b>	: Kentsel Katı Atıklar
<b>MWGS</b>	: Membran Su- Gaz Değişim Reaktörü
<b>OECD</b>	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
<b>PEM</b>	: Membran Yakıt Hücresi
<b>POX</b>	: Kısmi oksidasyon
<b>PSA</b>	: Basınç Salımlı Adsorbsiyon
<b>SREF</b>	: Buhar Formasyonu
<b>TÜBİTAK MAM</b>	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi
<b>VDI</b>	: Alman Mühendisler Birliği
<b>WGS</b>	: Su- Gaz Dönüşümü



## SİMGELER

<b>C</b>	: Karbon
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	: Benzen
<b>CH<sub>4</sub></b>	: Metan
<b>Cl</b>	: Klor
<b>CO</b>	: Karbonmonooksit
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbondioksit
<b>H<sub>2</sub></b>	: Hidrojen
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su
<b>H<sub>2</sub>S</b>	: Hidrojen sülfür
<b>K</b>	: Potasyum
<b>Mg</b>	: Magnezyum
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>N<sub>2</sub></b>	: Azot
<b>Na</b>	: Sodyum
<b>NiNO<sub>3</sub></b>	: Nikel nitrat
<b>O<sub>2</sub></b>	: Oksijen
<b>P</b>	: Fosfat
<b>S</b>	: Kükürt
<b><i>m<sub>g</sub></i></b>	: Gaz miktarı
<b><i>m<sub>b</sub></i></b>	: Biyokütle miktarı
<b><i>m<sub>f</sub></i></b>	: Yakıt miktarı
<b><i>η<sub>hg</sub></i></b>	: Sıcak Gaz Verimliliği
<b>LHV<sub>b</sub></b>	: Gazlaştırıcıya beslenen biyokütlenin alt ısıl değeri
<b>LHV<sub>g</sub></b>	: Gazlaştırıcıya beslenen sentez gazının alt ısıl değeri
<b>T<sub>f</sub></b>	: Gazlaştırıcı veya brülör çıkışı gazın sıcaklığı
<b>T<sub>o</sub></b>	: Gazlaştırıcıya beslenen yakıt sıcaklığı





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1: Biyokütle kullanım durumu. ....	11
Çizelge 2.2: Farklı proseslerdeki biyokütle enerji içeriği ve hidrojen miktarı .....	13
Çizelge 2.3: Gazlaştırıcı reaktan ve gazlaştırma üzerine etkileri. ....	17
Çizelge 2.4: Sabit yataklı gazlaştırıcı avantaj ve dezavantajları .....	19
Çizelge 2.5: Akışkan yataklı gazlaştırıcı avantaj ve dezavantajları .....	20
Çizelge 2.6: Sürüklemeli akış reaktörü avantaj ve dezavantajları .....	21
Çizelge 3.1: ASPEN HYSYS ekipman gösterimi. ....	36
Çizelge 3.2: ASPEN HYSYS programı reaktör çeşitleri. ....	37
Çizelge 3.3: Çeşitli biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla oluşan sentez gazı bileşimi ...	42
Çizelge 3.4: Farklı biyokütlelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri. ....	46
Çizelge 3.5: Ülkelere ait yıllık mısır üretim miktarı. ....	47
Çizelge 3.6: Seçilen biyokütlelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	48
Çizelge 3.7: Fındık kabuğu simülasyonu sentez gazı içeriği. ....	50
Çizelge 3.8: Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu kullanılan reaktörlerin tanımı .....	53
Çizelge 3.9: Badem kabuğu simülasyonu sentez gazı içeriği. ....	52
Çizelge 3.10: Mısır atıkları simülasyonu sentez gazı içeriği. ....	53
Çizelge 3.11: Ağaç atıkları sentez gazı içeriği. ....	54
Çizelge 4.1: Deneyde kullanılan seramik filtre özellikleri. ....	57
Çizelge 4.2: Katran bileşiklerinin analiz edildiği GC özellikleri. ....	61
Çizelge 4.3: Katran dönüşümü çalışmasına ait deneysel veriler. ....	62
Çizelge 4.4: Simülasyonda kullanılan biyokütlelere ait sentez gazı verileri. ....	63
Çizelge 5.1: Fındık kabuğu simülasyonu çalışma koşulları. ....	67
Çizelge 5.2: Fındık kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu sentez gazı debisi ...	69
Çizelge 5.3: Fındık kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu PSA çıkışı gaz içeriği. ....	72
Çizelge 5.4: Fındık kabuğu atıkları simülasyon sonuçları. ....	72
Çizelge 5.5: Badem kabukları simülasyonu çalışma koşulları. ....	73
Çizelge 5.6: Badem kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu PSA çıkışı gaz içeriği. ....	77
Çizelge 5.7: Badem kabuğu atıkları simülasyon sonuçları. ....	77
Çizelge 5.8: Mısır atıkları simülasyon çalışma koşulları. ....	78
Çizelge 5.9: Mısır atıkları simülasyonu PSA çıkış gaz içeriği. ....	81
Çizelge 5.10: Mısır atıkları simülasyonu sonuçları. ....	82
Çizelge 5.11: Ağaç atıkları simülasyon koşulları. ....	82
Çizelge 5.12: Ağaç atıkları simülasyonu PSA çıkış gazı içeriği. ....	87
Çizelge 5.13: Ağaç atıkları simülasyonu sonuçları. ....	87

<b>Çizelge 5.14:</b> Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları ham sentez gazı içinde bulunan ve üretilen hidrojen miktarı. ....	88
<b>Çizelge 5.15:</b> Simülasyonlara ait hidrojen üretim hızları. ....	88
<b>Çizelge 5.16:</b> Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları enerji analizi. ....	89
<b>Çizelge 5.17:</b> Simülasyonlarda kullanılan biyokütle ve sentez gazı özellikleri. ....	91
<b>Çizelge 5.18:</b> Simülasyon sonucu hesaplanan soğuk gaz verimliliği. ....	91
<b>Çizelge 5.19:</b> Simülasyon atık gaz enerjisi. ....	92
<b>Çizelge 5.20:</b> Atık odun katran dönüşümü deney sonuçları. ....	92
<b>Çizelge 5.21:</b> Mobilya atığı katran dönüşümü deney sonuçları. ....	93
<b>Çizelge 5.22:</b> Mısır atıkları katran dönüşümü deney sonuçları. ....	94
<b>Çizelge 5.23:</b> Badem kabuğu katran dönüşümü deney sonuçları. ....	95
<b>Çizelge 5.24:</b> Katran dönüşümü deneyi benzen miktarı hesaplama. ....	95
<b>Çizelge 5.25:</b> Hazırlanan standart çözeltilerin GC sonuçları. ....	96
<b>Çizelge 5.26:</b> Kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan benzen miktarları. ....	97
<b>Çizelge 5.27:</b> Katran dönüşümü deney sonucu benzen ve metan dönüşümleri. ....	98
<b>Çizelge 5.28:</b> Atık odunun kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları. .	101
<b>Çizelge 5.29:</b> Mobilya atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları. ....	102
<b>Çizelge 5.30:</b> Mısır atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları. ....	102
<b>Çizelge 5.31:</b> Badem atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları. ....	103
<b>Çizelge 5.32:</b> Katran dönüşümü deney sonucu metan ve hidrojen dönüşüm yüzdeleri. ....	103

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Karbondioksit salınımı senaryoları.....	1
Şekil 1.2: Enerjide sürdürülebilirlik hedefleri.....	2
Şekil 2.1: Basit karbon döngüsü .....	8
Şekil 2.2: Yenilenebilir atık ve çöp gazı kurulu güç ve santral sayısı değişimi. ....	9
Şekil 2.3: Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve oluşan başlıca ürünler .....	12
Şekil 2.4: Sentez gazı ve ürün gazı üretimi ile kullanım alanları. ....	15
Şekil 2.5: Soğuk gaz temizleme yöntemleri.....	23
Şekil 2.6: Sıcak gaz temizleme yöntemleri. ....	24
Şekil 2.7: Katran gideriminde birincil yöntem.....	25
Şekil 2.8: Gazlaştırıcının katran giderimi ile entegre edildiği sistem.....	26
Şekil 2.9: Katran gideriminde ikincil yöntem. ....	26
Şekil 3.1: Aspen HYSYS programı akıma ait özellikler ekran görüntüsü.....	35
Şekil 3.2: Gibbs reaktör özelliği seçim ekran görüntüsü.....	37
Şekil 3.3: Biyokütleden hidrojen üretimi akış şeması. ....	44
Şekil 3.4: Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu. ....	51
Şekil 4.1: Katran dönüşümü basit deney düzeneği.....	55
Şekil 4.2: Metalik yapının a) desteksiz b) destekli olarak kullanıldığı durum .....	57
Şekil 4.3: a) Orijinal seramik disk filtre b) Katalizör emdirilmiş filtre c) Kalsine edilmiş filtre .....	58
Şekil 4.4: Katalitik filtrenin aktivite testi şematik gösterimi. ....	60
Şekil 4.5: a) Katran dönüşümü için kullanılan deney sisteminin görüntüsü b) Katalitik filtrenin içine yerleştirildiği tüp reaktör.....	61
Şekil 4.6: a) Katran dönüşümü deney sistemi reaktör bağlantı hatları gösterimi b) Katran dönüşümü deney sisteminde su banyosu ünitesinin gösterimi. .	61
Şekil 4.7: Katran dönüşümü simülasyonu ekran görüntüsü .....	64
Şekil 5.1: Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu parametrik çalışması. ....	66
Şekil 5.2: Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı sentez gazı kütleli debisinin değişimi. ....	67
Şekil 5.3: Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi. ....	68
Şekil 5.4: Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H <sub>2</sub> /CO oranı değişimi. ....	69
Şekil 5.5: Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı bileşiminin değişimi. ....	70
Şekil 5.6: Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS dönüşüm yüzdesi değişimi.....	71
Şekil 5.7: Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi. ....	71

<b>Şekil 5.8:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi. ....	73
<b>Şekil 5.9:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS dönüşüm yüzdesi değişimi. ....	74
<b>Şekil 5.10:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H <sub>2</sub> /CO oranı değişimi. ....	74
<b>Şekil 5.11:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi değişimi. ....	75
<b>Şekil 5.12:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi. ....	76
<b>Şekil 5.13:</b> Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör girişi, buhar/CO oranı değişimi. ....	76
<b>Şekil 5.14:</b> Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi. ....	78
<b>Şekil 5.15:</b> Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi. ....	79
<b>Şekil 5.16:</b> Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktörü girişi H <sub>2</sub> O/CO ve çıkışı H <sub>2</sub> /CO oranı değişimi. ....	80
<b>Şekil 5.17:</b> Mısır atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi değişimi. ....	80
<b>Şekil 5.18:</b> Mısır atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi değişimi. ....	81
<b>Şekil 5.19:</b> Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi. ....	83
<b>Şekil 5.20:</b> Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör dönüşüm yüzdesi değişimi. ....	84
<b>Şekil 5.21:</b> Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör sıcaklık değişimi. ....	84
<b>Şekil 5.22:</b> Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H <sub>2</sub> /CO oranı değişimi. ....	85
<b>Şekil 5.23:</b> Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi. ....	85
<b>Şekil 5.24:</b> Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS dönüşüm yüzdesi. ....	86
<b>Şekil 5.25:</b> Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi. ....	87
<b>Şekil 5.26:</b> Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları enerji analizi. ....	90
<b>Şekil 5.27:</b> Kalibrasyon eğrisi. ....	96
<b>Şekil 5.28:</b> Katran dönüşümü deney sonucu sentez gazı bileşenleri dönüşüm yüzdesi. ....	98
<b>Şekil 5.29:</b> Katran dönüşümü deneyi giriş ve çıkıştaki sentez gazı içindeki katran miktarları (g/h) ....	99
<b>Şekil 5.30:</b> Katran dönüşümü deney sonucu benzen dönüşüm yüzdeleri. ....	99

# **BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN SİMÜLASYONU VE KATALİTİK FİLTRENİN ÜRÜN GAZI ÜZERİNE ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Sınırlı enerji kaynakları, artan yakıt ihtiyacı, endüstrileşme, çevre sorunları ve iklim değişikliği gibi olumsuz etkiler; yeni, rezervi yüksek, kolay işlenebilir, temiz ve düşük maliyetli enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu kılmıştır. Fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan sera gazı emisyonları ve yüksek enerjili temiz bir yakıt ihtiyacı üzerine artan endişeler, "biyo-hidrojen" olarak da bilinen biyolojik yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimine ilgi uyandırmıştır.

Biyokütle dönüşüm teknolojileri arasında verimli ve temiz olması sebebiyle gazlaştırma, biyoyakıt üretiminde daha çok tercih edilmektedir. Gazlaştırma, yakıt kaynaklarından enerji eldesinin ve katıların gazlara kısmi veya tamamen dönüşümü yoluyla kullanılabilir bir forma dönüştürülmesinin en etkili yollarından biridir. Hidrojen, gazlaştırma sürecinin bir yan ürünüdür ve biyokütle gibi temiz ve yenilenebilir bir kaynaktan üretildiğinde, çevre kirliliği ve emisyon konularındaki endişeleri azaltacaktır. Hidrojen enerji taşıyıcı bir yakıttır ve yakıt hücreleri gibi farklı enerji uygulamalarında kullanılmak üzere verimli bir şekilde diğer enerji formlarına dönüştürülebilen esnekliğe sahiptir.

Çalışmada, çeşitli biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla hidrojen zenginleştirilmiş sentez gazı üretiminin ASPEN HYSYS simülasyon programı ile modellenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, modelleme için ülkemizdeki biyokütle potansiyeli değerlendirilerek dört farklı biyokütle (fındık kabuğu, badem kabuğu, mısır atıkları ve ağaç atıkları) kaynağı seçilmiştir. Yapılan simülasyonda gazlaştırıcı çıkışında elde edilen ham sentez gazı bileşimi, modellemenin giriş akımı olarak kullanılmıştır. Ana giriş akımı (gazlaştırıcı çıkışı), katran ve istenmeyen partiküllerden arındırılarak su gaz dönüşüm reaktöründe (WGS) uygun sıcaklıkta şartlandırılmakta, böylece hidrojen zengin bir gaza dönüşmektedir. Hidrojen açısından zenginleştirilen bu gaz, saflaştırılmak üzere basınçlandırılarak, basınç salımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesine beslenmekte ve saf hidrojen elde edilmektedir. Yapılan modellemede, gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığına ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına bağlı olarak H<sub>2</sub>/CO oranı, buhar/CO oranı, WGS reaktör sıcaklığı, WGS dönüşüm yüzdesi simüle edilerek oluşan gaz bileşimi incelenmiştir. Ayrıca, her modelleme için soğuk gaz verimi ve sistemin hidrojen üretim hızı hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, katalitik filtrenin hazırlanması ve sonrasında bu filtrenin katran dönüşümündeki performansının deneysel ortamda test edilmesidir. Deneysel sonuçlarda katran ve metan dönüşümleri ile gaz içeriğindeki değişimler incelenmiştir. Katran dönüşüm prosesi, deneysel verileri kullanılarak ASPEN HYSYS

programında simüle edilmiş ve simülasyon sonuçları ile deney sonuçları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Yapılan modellemeler sonucunda, 1,466 kg/h hidrojen üretim miktarı ile diğer biyokütlelerin kullanıldığı simülasyonlara göre en yüksek hidrojen üretiminin ağaç atıklarının kullanıldığı simülasyonda gerçekleştiği görülmüştür. Aynı zamanda bu simülasyonda hidrojen üretim hızı %79 ve soğuk gaz verimliliği %74 olarak hesaplanmıştır. Katran dönüşümü deney sonuçlarına göre ise, badem kabuğu atıkları ve atık odun biyokütlelerinin kullanıldığı durumlarda katran dönüşümü en etkin şekilde gerçekleştiği görülmüştür.



# **THE SIMULATION OF HYDROGEN FROM BIOMASS AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CATALYTIC FILTER ON THE PRODUCT GAS**

## **SUMMARY**

Restricted energy sources, increased fuel demand, adverse impacts such as industrialization, environmental problems and climate change, new, high reserve, easy-to-operate, clean and low cost energy sources have become mandatory. Increasing concerns over greenhouse gas emissions from the burning of fossil fuels and the need for a clean fuel with high energies have prompted interest in hydrogen production from biological renewable sources, also known as "bio-hydrogen".

Gasification is more preferred in biofuel production as it is efficient and clean among biomass conversion technologies. Gasification is one of the most effective ways of converting the energy hand from fuel sources and the solids into a usable form by partial or complete conversion to gases. Hydrogen is a by-product of the gasification process and will reduce concerns about environmental pollution and emissions when produced from a clean and renewable source such as biomass. Hydrogen energy is a carrier fuel and has the flexibility to be efficiently converted to other energy forms for use in different energy applications such as fuel cells.

The main objective of this work is to model the hydrogen-rich synthesis gas production by ASPEN HYSYS simulation program by gasification of various biomass. For this purpose, four different biomass (hazelnut shells, almond shells, corn residues, and tree wastes) were selected with the potential of biomass in our country. The raw synthesis gas composition, from which the gasifier output was obtained in the simulated process, was used as the input stream to the model.

The main inlet stream (gasifier outlet) is conditioned at the appropriate temperature in the water gas-shift reactor (WGS), free of tar and unwanted particulates, thus transforming the hydrogen into a rich gas. This hydrogen enriched gas is pressurized to be purified and fed to the pressure swing adsorption (PSA) unit and pure hydrogen is obtained. In this model, H<sub>2</sub>/CO ratio, steam/CO ratio, WGS reactor temperature, WGS conversion percentage, gas composition resulting from simulation are investigated depending on the freeboard temperature and the amount of water used for conditioning the synthesis gas. In addition, for each model, cold gas production and hydrogen production rate of the system were calculated.

The second purpose of the study was to prepare the catalytic filter and experimentally test the performance of this filter in tar removal. As a result of the experiment, changes in gas content were investigated by the conversion of tar and methane. Subsequently, the tar removal process was simulated in the ASPEN HYSYS program using experimental data and the simulation results were compared with the experimental results.

As a result of the modeling studies, it was seen that the highest hydrogen production was realized in simulations using tree wastes according to the simulations of hydrogen production with 1,466 kg/h and other biomass. In this simulation study, the hydrogen production rate was calculated as 79% and the cold gas efficiency as 74%. According to the test results the use of almond shell and waste wood was the most effective way to remove tar in the experiment.

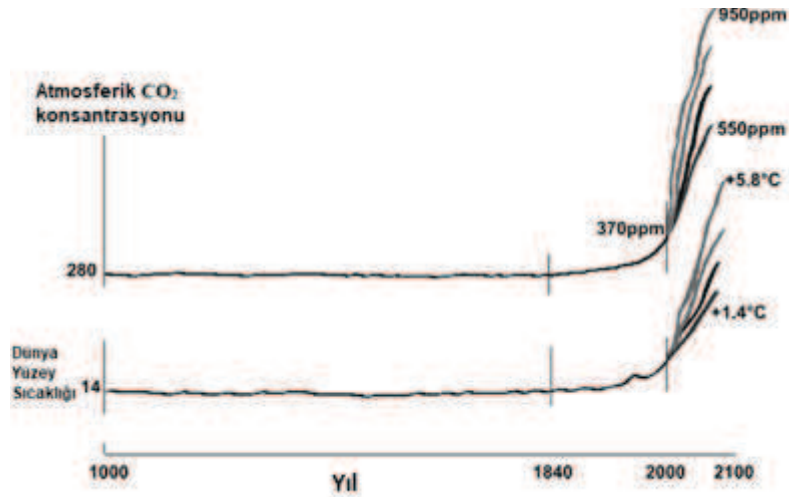




## 1. GİRİŞ

İnsanların konfor şartlarını iyileştirmek için gereken elektrik üretim santralleri, endüstriyel tesisler sürekli olarak faaliyet göstermekte, çeşitli ulaşım araçları kullanılmaktadır. Bu süreç enerjinin sürekliliğini sağlama zorunluluğu getirmektedir. Sürekli tüketimin ve sınırlı üretimin olduğu ülkemizdeki bu süreç her geçen gün daha fazla enerji gereksinimi ile birlikte enerjinin sürekliliğini sağlama zorunluluğunu da beraberinde getirmektedir. Hali hazırda bulunan santraller ve ucuz maliyeti düşünüldüğünde vazgeçilmesi zor fakat sınırlı doğası, homojen olmayan dağılımı, kullanımı ile oluşan çevre ve iklim sorunları nedeniyle fosil yakıtların enerji talebindeki bu artışa ayak uydurması beklenmemektedir.

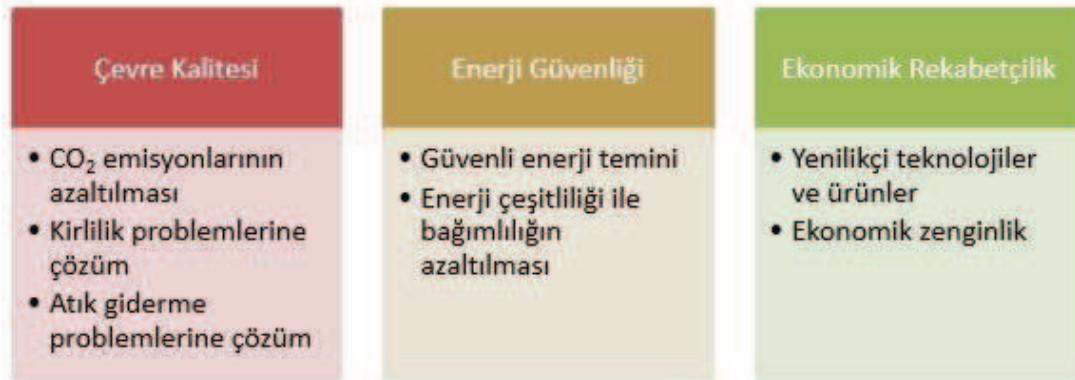
2100 yılına kadar küresel nüfusun ne olacağı gibi çeşitli varsayımlar kullanılarak çok sayıda iklim değişikliği senaryosu oluşturulmuştur. Şekil 1.1' de verilen senaryoda 2100 yılına kadar atmosferik CO<sub>2</sub> seviyesinin 550 ile 950 ppm arasında olabileceği düşünülmektedir. Dünyanın ortalama yüzey sıcaklığı, 16 °C ile 20 °C arasında bir değere yükselmeye devam edecektir (Sims, 2004).



Şekil 1.1: Karbondioksit salınımı senaryoları (Sims, 2014).

Dünyanın yaşanabilir bir yer olarak kalabilmesi için çevre ve iklim koşulları çok büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple, senaryolarda öngörülen rakamlar dikkate alınmalı, dünyamıza ve atmosfere zarar verecek her türlü adımdan kaçınılmalıdır.

Enerji kaynaklarının sınırlı olmasının yanı sıra, artan yakıt ihtiyacı, endüstrileşme, mevcut enerji kaynaklarının çevre ve iklim değişikliği üzerine olan olumsuz etkileri; yeni, rezervi yüksek, kolay işlenebilir, temiz ve düşük maliyetli enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu kılmıştır. Ülkemizde sürdürülebilirliğin sağlanması için uygun politikaların belirlenmesi ve bu doğrultuda fosil yakıt kullanımının payı kademeli olarak azaltılarak, enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları kullanımını sağlanmalıdır. Bu geçiş, atmosfere zararlı emisyonları ve bunların küresel ısınmaya olumsuz etkilerini büyük ölçüde azaltacaktır. Aynı zamanda yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmak, ülkemizin dışa olan bağımlılığını azaltarak, hem ekonomik hem de siyasi açıdan bizi güçlendirecektir. Böyle bir stratejinin etkili ve kalıcı olabilmesi için Şekil 1.2' deki hedefleri benimsemesi gerekmektedir;



**Şekil 1.2:** Enerjide sürdürülebilirlik hedefleri.

Fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan sera gazı emisyonları ve yüksek enerjili temiz bir yakıt ihtiyacı üzerine artan endişeler, "biyo-hidrojen" olarak da bilinen biyolojik yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimine ilgi uyandırmıştır. Doğal gaz gibi fosil yakıtlardan üretilen konvansiyonel hidrojenin aksine, biyolojik hidrojen, yanması sırasında çıkan sera gazı salınımlarının, biyokütle hammaddesi büyüme döngüsü sırasında izole edilenler tarafından dengelenmesi anlamında bir "karbon nötr" ürün olmaktadır (Zhang ve diğ. 2013). Dahası, biyolojik hidrojen, yalnızca saf suya dönüşen enerjiye dönüşmesi nedeniyle cazip bir gelecek enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir (Johnston ve diğ. 2005; Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Hidrojen enerjisi, yüksek enerji içeriği ve sıfır sera gazı emisyonları nedeniyle gelecek için en cazip enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Hidrojen üretimi için ana teknolojiler, fosil yakıtların buhar reformasyonu, elektroliz ve su termolizidir. Diğer cazip yöntemlerden bazıları ise biyoetanol, biyodizel, biyogaz ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimidir. Her ne kadar yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminin maliyeti geleneksel fosil kaynaklardan üretime göre daha yüksek olsa da, teknolojinin maliyetinin yakın gelecekte azalacağı öngörülmektedir (Lemus ve Duart, 2013) Biyokütle enerjisi, sürdürülebilir bir gelecek için temiz, yenilenebilir, kolay erişilebilir, konvansiyonel enerji sistemlerine göre daha ekonomik ve verimli dönüşüm teknolojilerine sahiptir. Biyokütle enerjisi tarımsal, hayvansal ve bitkisel atıklardan; termokimyasal, biyokimyasal ve kimyasal dönüşüm teknolojileri ile elde edilebilmektedir. Bu dönüşüm teknolojileri ile biyokütle; ısınma, sıvı yakıt, endüstriyel tesisler için proses ısısı ve elektrik üretimi gibi çeşitli enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında kullanılır. Biyokütle dönüşüm teknolojileri arasında verimli ve temiz olması sebebiyle gazlaştırma, biyoyakıt üretiminde daha çok tercih edilmektedir. Gazlaştırma, katı atıkların oksijen, buhar, hava veya bunların çeşitli kombinasyonları ile reaksiyona girmesi sonucu, hidrojen, karbonmonoksit, metan, karbondioksit ve kükürt içeren sentez gazının oluşumu işlemidir. Çeşitli işlemler ile sıvı veya gaz yakıtlara dönüşebilen bu sentez gazının yanı sıra, küçük partiküller, katran, amonyak ve kükürtlü bileşikler de oluşmaktadır. Bu süreçte en temel problem katran oluşumudur. Sentez gazı üretiminde katran, düşük sıcaklıklarda yoğunlaşabilir, bu da boru hatlarının, valflerin, filtrelerin, motorların ve yakıt hücresi kümelerinin tıkanmasına neden olmaktadır. Katran, fiziksel bir proseslerle (örneğin sıvı yıkayıcı, karbon adsorpsiyonu ve elektrostatik çöktürücü) giderilebildiği gibi özellikle son yıllarda kullanım oranı artmış olan katalitik filtreler ile de giderilebilmektedir. Katalitik filtreler, gazlaştırma ile elde edilen sentez gazındaki katran ve partiküllerin yüksek sıcaklıktaki dönüşümü için oldukça kullanışlı olmakla birlikte dönüşümün tek adımda kolayca gerçekleşmesini sağlamaktadır. Literatürde katranın giderilmesi için uygun katalizörlerin geliştirilmesi, etkin bir katran dönüşümünün yapılabilmesi için farklı katalitik katran dönüşümü ünitelerinin tasarımı ve uygun çalışma koşullarının belirlenmesi gibi birçok araştırma bulunmaktadır (Li ve Suzuki, 2009; Li ve diğ, 2008; Li ve diğ, 2010; Park ve diğ, 2010; Fusurawa ve Tsutsumi, 2005; Xu ve diğ, 2009; Anil ve diğ, 2006; Ligang ve diğ, 2007; Achar ve diğ, 2010).

Atıklardan gaz üretilmesine yönelik uygun tasarımın yapılabilmesi, sistemin kurulum öncesi enerji verilerinin yorumlanması ve dönüşüm veriminin yüksek olabilmesi için tasarım parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenebilmesi gerekmektedir ve bu işlemlerin yapılabilirdiği birçok modelleme programı bulunmaktadır. Aspen HYSYS, çeşitli proseslerin modellenmesi için geliştirilmiş ve araştırmacılar tarafından kömür, petrokimya ve enerji sistemlerinin modellenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aspen HYSYS ve daha çok katıların enerji dönüşümü ile ideal olmayan özellikler taşıyan sistemlerin modellendiği Aspen Plus gibi simülasyon programları, metanol sentezi, sentez gazı, biyokütleden hidrojen üretimi gibi birçok sistemin tasarlanmasında kullanılmaktadır. Al Amoodi ve diğ. (2013), Aspen Plus simülasyon programı ile denge şartlarında çalışan polietilen gazlaştırma işlemi üzerindeki önemli değişkenlerin etkisini incelemiştir. Zhang ve diğ. (2009), Aspen Plus programını kullanarak akışkan yatakta buhar gazlaştırılması ile metanol üretiminin sağlanması için kinetik bir model geliştirmiştir. Nikoo ve Mahinpey (2008), Aspen Plus programını kullanarak kabarcıklı bir akışkan yatakta yatak hidrodinamiklerini ve reaksiyon kinetiklerini entegre ederek, biyokütle kaynaklı sentez gazı için bir model geliştirmiştir.

Bu çalışmanın başlıca amacı çeşitli biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla hidrojen zengin sentez gazı üretiminin ASPEN HYSYS simülasyon programı ile modellenmesidir. Bu amaçla ülkemizdeki biyokütle potansiyeli değerlendirilerek dört farklı biyokütle seçilmiştir ve her biri için modelleme yapılmıştır. Yapılan modellemede, gazlaştırıcı (freeboard) sıcaklığına ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına bağlı olarak su gaz dönüşüm reaktörü çıkışı  $H_2/CO$  oranı ve yine aynı reaktör girişi Buhar/ $CO$  oranı, WGS reaktörü giriş sıcaklığı, WGS dönüşüm yüzdesi, simülasyon sonucu oluşan gaz bileşimi incelenmiştir. Ayrıca her modelleme için soğuk gaz verimi, sistemin hidrojen üretim hızı hesaplanmıştır. Modellemede kullanılan biyokütle kaynaklarının proses sonunda ürettikleri hidrojen miktarı karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde gazlaştırma işleminin en büyük problemi olan katranın giderilmesi için TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Laboratuvarı'nda, katalitik mum filtreler hazırlanarak, aktivite testleri yapılmıştır. Bu bölüm için belirlenen dört biyokütlenin gazlaştırılması sonucu oluşan sentez gazı bileşimleri kullanılarak katran dönüşümü incelenmiştir. Deney verileri kullanılarak katran dönüşümü Aspen HYSYS

simülasyon programında modellenmiştir. Deney sonuçları ile katran dönüşümünün yapıldığı simülasyon sonuçları değerlendirilmiştir.





## 2. BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

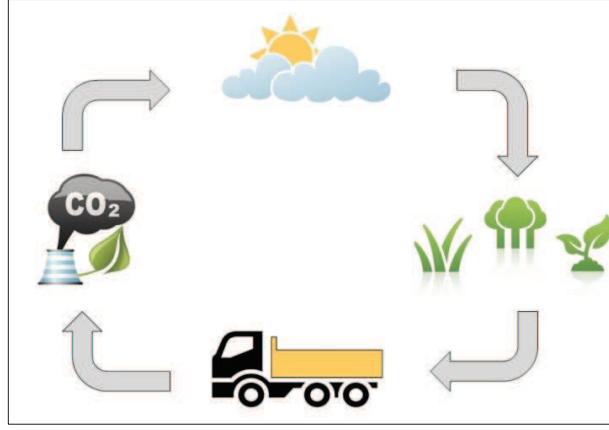
### 2.1 Biyokütle

Biyokütle, ağaç ve ormancılık artıkları, tarımsal ve tarım amaçlı üretilen bitkiler, endüstriyel ya da belediye atık ürünleri gibi yenilenebilir ısı ve enerjiye dönüşebilen bitkilerden türetilen geniş bir biyolojik materyaldir. Biyokütlerde bulunan enerji başlangıçta güneşten gelmekte, fotosentez süreci boyunca güneş enerjisini hücre duvarları içerisinde toplamakta ve depolamaktadır. Yandığında veya dönüşümü gerçekleştiğinde içinde depolanan güneş enerjisini serbest bırakmaktadır. Bu şekilde, biyokütle güneş enerjisini depolamak için bir tür doğal pil gibi davranmaktadır. Sürdürülebilir şekilde yetiştirildiği ve hasadı olduğu sürece, "biyokütle pili" yenilenebilir enerji kaynağı sağlar. Ayrıca fotosentez yoluyla, havadaki karbondioksit, bitkilerdeki diğer karbon içeren moleküllere (örneğin şekerler) dönüştürülmektedir. Oluşan bu moleküller karbonhidrat olarak adlandırılmaktadır. Bitkilerde ve hayvanlarda depolanan bu yapıların atığına ise biyo-enerji denir (Saidur ve diğ, 2011).

Biyokütle, oldukça çeşitli, yaygın ve bol miktarda bulunan bir enerji kaynağıdır ve fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında coğrafi olarak dünya ölçeğinde daha eşit şekilde dağıldığı görülmektedir. Ekonomik olarak hasat edilebilir biyokütle potansiyeli, neredeyse dünyanın her yerinde mevcuttur. Rüzgar veya güneş enerjisinden daha az bilinmesine rağmen enerji üretiminde biyokütle, dünya çapında önemli ve hızla büyüyen bir rol oynamaktadır.

Havada CO<sub>2</sub> gazı olarak bulunan C elementi bitkiler tarafından fotosentez yapılmak üzere alınır ve fotosentez sonucunda atmosfere oksijen verilir. Bu sayede biyokütle, atmosferdeki karbondioksiti depolayan bir karbon yutağı gibi davranır. Biyokütle bir yakıt olarak kullanıldığında, durum farklılaşarak karbon-nötr olmaktan çıkar. Biyokütle hasatı, nakliye, depolama ve yanma sırasında az miktarda da olsa emisyon açığa çıkmaktadır. Biyokütle sürdürülebilir bir şekilde yönetildiği ve hammadde

bakımından yenilendiği sürece, atmosferik CO<sub>2</sub> seviyelerinde net bir artışa neden olmamaktadır. Dolayısıyla biyokütle doğal olarak karbon nötrdür (Şekil 2.1)

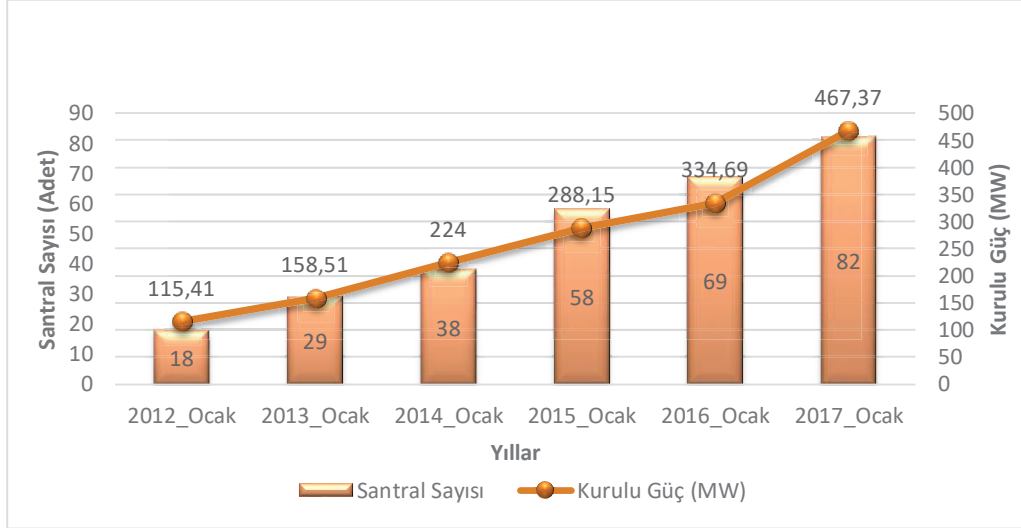


**Şekil 2.1:** Basit karbon döngüsü.

İnsanlığın kullandığı en eski enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, ısınma, araç yakıtı, endüstriyel tesisler için proses ısısı ve elektrik üretimi gibi çeşitli enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında kullanılan çok yönlü bir yakıttır. Biyokütle kaynaklarının artırılması amacıyla 1970'lerin ortalarından beri dünyanın birçok ülkesi yeni bitkiler geliştirmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), biyoenerji araştırması, geliştirilmesi ve yapılması konusunda ulusal programlara sahip ülkeler arasındaki işbirliği ve bilgi alışverişini iyileştirmek amacıyla 1978'de bir Biyoenerji Anlaşması başlatmıştır (IEA,2007). Biyokütle enerjisi, kaynağın çeşitliliği açısından birçok alternatif enerji kaynağından farklı olmakla birlikte dünyada oldukça geniş bir alana yayılmış, temiz ve fosil yakıtların kullanımı ile ortaya çıkan sorunlara karşı tercih edilebilir bir enerji kaynağı haline gelmiştir.

Şekil 2.2'ye göre 2012 yılında Türkiye'nin biyokütle enerjisi kurulu gücü yaklaşık 115 MW seviyelerinde iken, 2017 yılında kurulu güç yaklaşık 467 MW seviyelerinde bulunmaktadır (TEİAŞ, 2017). Fakat ülkemiz genelinde potansiyeli yüksek olan biyokütle enerjisi kurulu gücü artış gösterse de, diğer yenilenebilir enerji çeşitlerine oranla kullanım açısından daha geri plandadır. Bu doğrultuda 2023 hedeflerinde belirlenen, biyokütleyle dayalı enerji üretim miktarı 2 bin MW'a ulaşmak adına teşvik mekanizmaları yeniden ele alınmalıdır.





**Şekil 2.2:** Yenilenebilir atık ve çöp gazı kurulu güç ve santral sayısı değişimi (TEİAŞ, 2017).

## 2.2 Biyokütlenin Enerji Dönüşümü

Enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütlenin enerji dönüşümü; doğrudan yakma ile sağlanacağı gibi termokimyasal, elektrokimyasal ve biyokimyasal prosesler ile verimli şekilde sağlanmaktadır. Elde edilen enerji, doğrudan elektrik ve ısı üretimi için kullanılabilir veya yağlı tohum bitkileri, bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstriyel atıklarının değerlendirilmesiyle gaz, sıvı ve katı yakıt üretimi için kullanılabilir. Evsel atıkların üzerinde havasız bir ortam oluşturulduğunda, bozunma sonucu metan gazı oluşumu başlamaktadır. Bu metan gazı çeşitli proseslerle iyileştirildikten sonra elektrik üretiminde kullanılmaktadır.

Enerji dönüşümünü sağlamak için çeşitli biyokütle kaynakları kullanılabilir. Bunlar dört genel kategoriye ayrılabilir:

- Enerji bitkileri: otsu enerji bitkileri, odunsu enerji bitkileri, endüstriyel bitkiler, tarımsal ürünler.
- Tarımsal kalıntılar ve atıklar: ekin atıkları ve hayvan atıkları.
- Ormancılık atığı ve kalıntıları: öğütülmüş odun atıkları, ağaç atıkları ve çalı kalıntıları.
- Sanayi ve belediye atıkları: Kentsel katı atıklar (MSW), kanalizasyon çamuru ve sanayi atığı.

Son yıllarda Türkiye'de enerji için; ahşap, fındık kabuğu, tarımsal atıklar, atık kağıt, buğday samanı, çay atığı ve zeytin kabuğu gibi biyokütle kullanımına yönelik çok sayıda girişim yapılmıştır. Ayrıca Türkiye'nin toplam orman potansiyeli, yıllık yaklaşık 25 milyon m<sup>3</sup>'lük bir büyüme ile 940 milyon m<sup>3</sup> olmuştur (Akpınar ve diğ., 2008). Yükselen yakıt maliyetleri, enerji arzı konusunda belirsizlik, dış enerji kaynaklarına bağımlılık ve küresel iklim değişikliği, hava kalitesi ile ilgili endişeler, yaşayan ve ölü ormanlık çalılarının, ağaçların odun, kabuk ve yapraklarının biriken kütleleri olan odunsu biyokütleden enerji üretimini daha çekici hale getirmektedir. Ülkemizde odunsu biyokütlenin kullanımı artırılarak, fosil yakıtlara olan bağımlılık ve orman yangın riski azaltılabilir, sera gazı emisyonları azaltılabilir. Ayrıca kırsal ekonomiler ile orman sağlığı ve sürdürülebilirliği iyileştirilebilir (DPT, 2010).

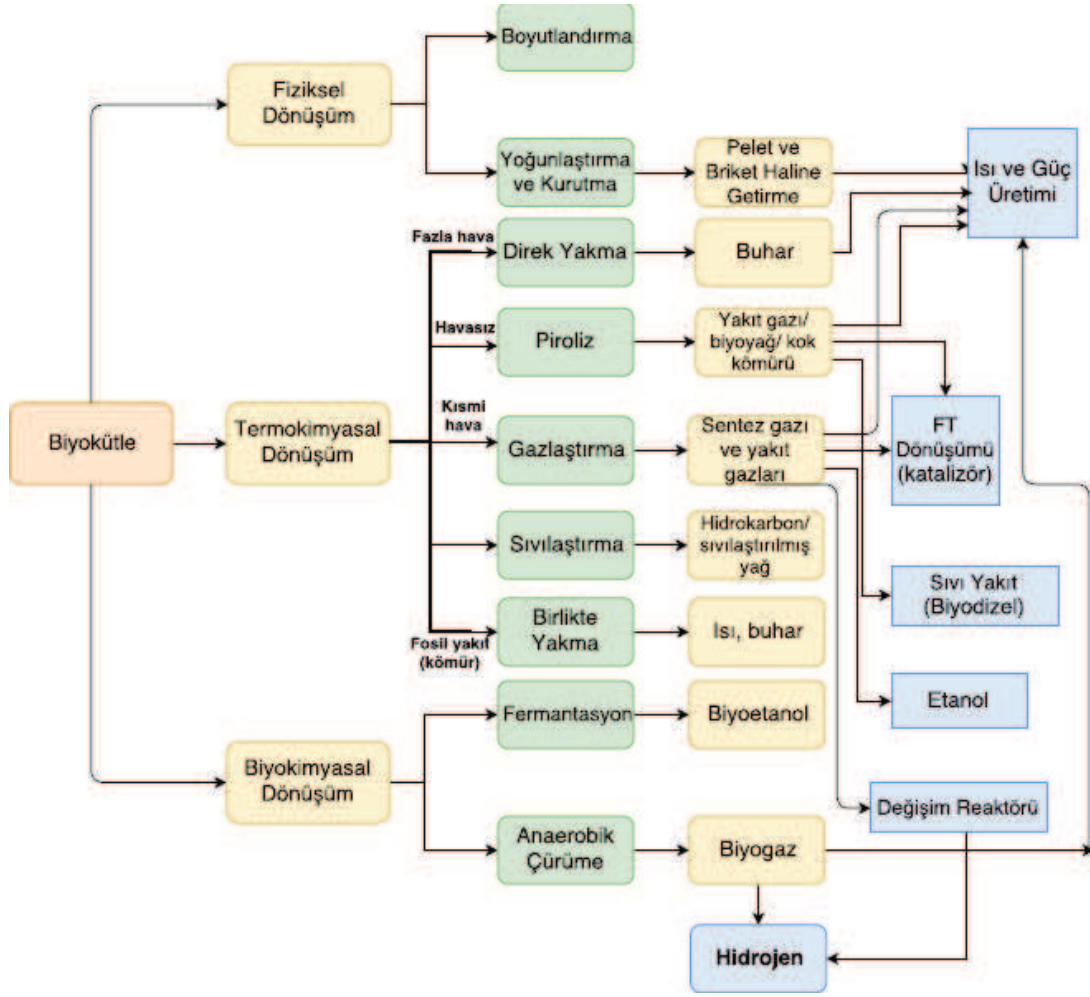
Biyokütle, küresel yenilenebilir enerji kullanımına önemli katkıda bulunurken (yaklaşık % 14), gelişmekte olan ülkelerin kırsal alanlarında bu katkı % 90' a kadar çıkmaktadır. Dünya nüfusunun yaklaşık % 90'ının, 2050 yılına kadar gelişmekte olan ülkelerde ikamet etmesi beklenmektedir. Bu sebeple biyokütlenin bu büyük nüfus için önemli bir enerji kaynağı haline gelmesi öngörülmektedir (Sansaniwal ve diğ., 2017). Çizelge 2.1' de enerji üretiminde biyokütle kullanımının olumlu ve olumsuz yönleri verilmiştir.

Biyokütleyi kullanılabilir enerji formuna dönüştürmek için kullanılacak çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Şekil 2.3). Yöntem seçimi, mevcut biyokütle tipine ve miktarına, elde edilmek istenen ürünlere (nihai kullanım), çevresel standartlara, ekonomik koşullara bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, biyokütle yakıt olarak doğrudan yakılabilir fakat bununla birlikte, bu kullanım şekli çok büyük bir kirlilik kaynağı olarak görülmektedir. Bu nedenle, biyokütleyi, petrolün yerini alabilen sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürmek gerekmektedir.

**Çizelge 2.1:** Biyokütle kullanım durumu (Saidur ve diğ, 2011).

Biyokütle Kullanımının Olumlu Yönleri	Biyokütle Kullanımının Olumsuz Yönleri
<ul style="list-style-type: none"><li>• Yenilenebilir yakıt kaynağı</li><li>• Genel olarak az miktarda kül, C, S, N ve eser elementler</li><li>• Normal olarak uçucu maddenin yüksek konsantrasyonu, CA, H, Mg, O ve P</li><li>• Dönüşüm esnasında mükemmel reaktivite</li><li>• Tehlikeli emisyonların azaltılması (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve eser elementler ile ayrılmış atıklar)</li><li>• Yanma sırasında külün ve bazı tehlikeli bileşenlerin oluşması</li><li>• Nispeten ucuz kaynak</li><li>• Yakıt ikmali ve enerji güvenliğinin çeşitlendirilmesi</li><li>• Emisyonları azaltmak ve ekonomik fayda sağlamak için geleneksel fosil yakıtlarla birlikte kullanılabilir</li><li>• Enerji bitkileri için kullanılan arazi, familya, konut, tatil veya tarımsal kullanım gibi başka amaçlar için talep edilebilir</li><li>• Atık maddelerin kullanımı</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tam yaşam döngüsü değerlendirmesine göre tamamlanmamış yenilenebilir enerji kaynağı</li><li>• Dünyada kabul gören terminolojinin, sınıflandırma sistemlerinin ve standartların eksikliği</li><li>• Genellikle yüksek nem içeriği, Cl, K, Na, Mn ve bazı eser elementler</li><li>• Düşük enerji yoğunluğu</li><li>• Gıda ve yem üretimiyle potansiyel rekabet</li><li>• Olası toprak hasarı ve biyolojik çeşitlilik kaybı</li><li>• Koku, potansiyel emisyon ve ısı işlem esnasında tehlikeli bileşenlerin sızıntısı</li><li>• Hasat, toplama, taşıma, depolama maliyeti</li><li>• Enerji kullanımı olarak ulusal bir etki oluşturmak için yeterli miktarda bulunmayabilir</li><li>• Kontrolsüz biyokütle üretimine bağlı ormansızlaşma</li></ul>

Şekil 2.3' te gösterildiği gibi biyokütleden çok çeşitli yöntemler ile sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilmektedir. Bunların başında, biyolojik kütleden enerji almak için yanma, gazlaştırma ve pirolizin kullanıldığı termal dönüşüm gelmektedir. Biyokimyasal dönüşüm, fermentasyon, havasız çürütme ve esterifikasyon sırasında mikroorganizmaların biyokütle enerjisini serbest bırakmasıyla gerçekleşmektedir. Yüksek su içeriğine sahip biyokütle için genellikle biyokimyasal dönüşüm tercih edilmektedir.



Şekil 2.3: Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve oluşan başlıca ürünler (Samiran ve diğ, 2016).

### 2.2.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Enerji tüketiminin dünya çapında artması ile atmosfere zararlı gazların salınımı ve fosil yakıtların tükenmesi ile oluşan sorunlara çözüm için yenilenebilir enerji kullanımı günden güne artmaktadır. Biyokütle esaslı yakıtlar, kömür ve petrolden sonra üçüncü enerji kaynağı olarak sınıflandırılır (Werther ve diğ, 2000). Biyokütleden çeşitli yöntemlerle elde edilen biyoyakıtların kullanımı ile karbonsuz dönüşüm sağlanmakta, fosil yakıtlara olan bağımlılık ve sera gazı emisyonları azalmaktadır.

Hidrojen küresel olarak çevresel kalite, enerji güvenliği ve ekonomik rekabet gücü taleplerine uygun bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Enerji dönüşüm verimliliğinin yüksek olması, sudan emisyonuz bir şekilde üretilebilmesi, kolay ulaşılabilir olması, farklı depolama biçimlerinin kullanılabilmesi, uzun mesafelere taşınabilir olması, diğer enerji biçimlerine kolayca dönüştürülebilir olması ve

geleneksel fosil yakıtların çoğundan daha yüksek alt ve üst ısı değere sahip olması gibi avantajlar nedeniyle ülkemiz enerji ihtiyacının karşılanmasında değerlendirilmelidir.

Hidrojen üretiminin geleneksel yöntemleri kömür gazlaştırma, su elektroliz ve ile doğal gazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimini içermektedir. Bu yöntemler hidrojen üretmek için geleneksel enerji kaynaklarını kullanmakta ve sürdürülebilir olarak değerlendirilememektedir. Bu nedenle hidrojen üretimi için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak sürdürülebilir yöntemler geliştirmek gereklidir. Biyokütlenin ülkemizde kolay ulaşılabilir, ucuz ve bol olması, diğer sistemlerle kıyaslandığında hidrojenin daha kaliteli, daha fazla, düşük maliyetle üretilmesi ve ısı transferinin verimli olarak gerçekleştiği esnek sistem tasarımlarına sahip olacak şekilde üretimin yapılabilmesi gibi sebeplerden dolayı hidrojen üretimi için uygundur.

Mevcut durumda, biyokütleden hidrojen üretim prosesleri termokimyasal ve biyolojik süreçler olarak iki genel kategoriye ayrılmıştır. Termokimyasal süreçler piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırmayı içerirken, biyolojik işlemler havasız ortamda çürüme ve fermantasyon olarak verilmektedir. Bu yöntemler arasından termokimyasal dönüşümün avantajı genel verimliliğinin daha yüksek olmasıdır (%52) ve üretim maliyetinin diğer sistemlere oranla daha düşük olmasıdır.

Biyokütleden üretilen hidrojen verimi, kuru biyokütle ağırlığına dayanılarak hesaplandığında nispeten düşüktür (% 16,18). Biyokütle ile yapılan işlemlerden elde edilen biyokütle enerji içeriği ile hidrojen içeriği karşılaştırılması Çizelge 2.2' de gösterilmektedir (Balat ve Kırtay, 2010).

**Çizelge 2.2:** Farklı proseslerdeki biyokütle enerji içeriği ve hidrojen miktarı (Balat ve Kırtay, 2010).

Proses	Hidrojen miktarı (Kütlesel %)	Biyokütle enerji içeriği
Piroliz + Katalitik dönüşüm	12,6	91
Gazlaştırma + Değişim reaksiyonları	11,5	83
Biyokütle+ buhar + ısı (teorik olarak maksimum)	17,1	124

Biyokütleden termokimyasal dönüşüm ile hidrojen üretiminde; biyokütle boyutlandırılıp nemi giderildikten sonra gazlaştırma için hazır hale getirilmektedir.

Gazlaştırıcı ajan eşliğinde gazlaştırma işlemi gerçekleşmekte ve sonucunda ham sentez gazı üretilmektedir. Bu gaz içindeki istenmeyen bileşiklerden arındırılmakta ve su- gaz değişim reaksiyonları yardımıyla temiz sentez gazının içindeki hidrojen miktarı artırılmaktadır. Sonraki aşamada sentez gazı içindeki hidrojenin ayrılması basınç salımlı adsorpsiyon reaktörleri (PSA) ile sağlanmaktadır.

Biyokütleden hidrojen üretimi “hidrojen üretim hızı” ile değerlendirilir. Hidrojen üretim hızı; birim saatte sisteme beslenen birim kilogram kuru biyokütleden elde edilen hidrojenin gram olarak miktarı olarak tanımlanır ve bağıntı olarak;

$$\text{Hidrojen Üretim Hızı} \left( \frac{gH_2}{g \text{ kuru biyokütle}} \right) = \frac{\text{Üretilen hidrojen miktarı} \left( \frac{kg}{h} \right) \cdot 1000}{\text{Beslenen kuru biyokütle} \left( \frac{kg}{h} \right)} \quad (2.1)$$

ifade edilir (Ersöz ve diğ, 2017).

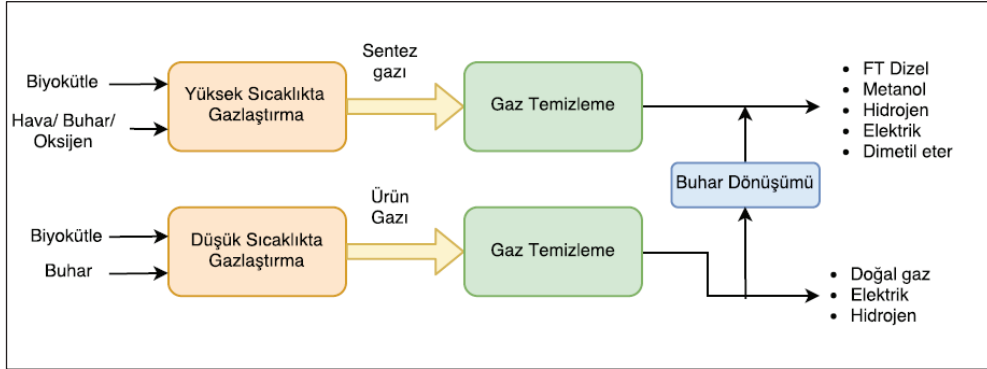
### 2.3 Biyokütle Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi, beslenen biyokütlenin ısı değeri daha yüksek yakıtı dönüştürüldüğü termokimyasal bir dönüştürme teknolojisidir (Yılmaz ve Selim, 2013). Başka bir deyişle gazlaştırma, katı atıkların oksijen, buhar, hava veya bunların çeşitli kombinasyonları ile reaksiyona girmesi sonucu sentez gazının oluşumu işlemidir. Üretilen sentez gazı, karbon monoksit (CO), hidrojen (H<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>) ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gazının yanı sıra etan ve propan gibi hafif hidrokarbonlar ve katran gibi ağır hidrokarbonların bir karışımıdır. Sülfirik asit (H<sub>2</sub>S) ve hidroklorik asit (HCl) gibi istenmeyen gazlar veya azot (N<sub>2</sub>) gibi atıl gazlar ile oluşumu da gerçekleşebilmektedir. Sentez gazındaki bu bileşenlerin varlığı, gazlaştırılan biyokütleye ve gazlaştırma işleminin çalışma koşullarına bağlıdır.

Gazlaştırma prosesi ile düşük ısı değere sahip hammadde pazarlanabilir yakıtlara ve ürünlere dönüştürülmektedir. Gazlaştırma ile üretilen gaz temizlendikten sonra elektrik üretimi, biyoyakıt üretimi amaçlı kullanıldığı gibi kazanlarda, motorlarda, türbinlerde ısı ve güç üretilmek üzere de kullanılmaktadır. Fosil yakıt kullanımının

iklim değişikliği üzerine olumsuz etkileri biyokütlenin gazlaştırılarak enerji ve hammadde üretiminde kullanımını oldukça artırmıştır (Molino ve diğ, 2016).

Gazlaştırma sonrası oluşan bu gazın bazı proseslerde kullanılabilmesi için Şekil 2.4’te gösterildiği gibi istenmeyen yan ürünlerinin giderilmesi gereklidir.



**Şekil 2.4:** Sentez gazı ve ürün gazı üretimi ile kullanım alanları (Samiran ve diğ, 2016).

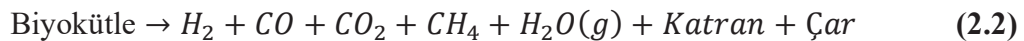
Gazlaştırma reaktörleri işlemleri, tipik olarak kurutma, piroliz, oksidasyon/yanma ve indirgeme olmak üzere dört aşamadan oluşur.

#### a) Kurutma

Bu aşamada temel işlem biyokütlenin nemini uzaklaştırmaktır. Kurutma işleminin amacı hammaddenin nem içeriğinin alınarak sentez gazının kalitesini ve gazlaştırma sisteminin performansını iyileştirmektir. Yaklaşık 100-200°C aralığında gerçekleştirilen kurutma işlemi, biyokütlenin nem içeriğinde %5 oranında bir azalma sağlamaktadır (Puig-Arnabat ve diğ, 2010).

#### b) Piroliz

Piroliz aşaması, biyokütlenin oksijen veya havanın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğraması olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçte biyokütledeki uçucu madde miktarı azalarak bileşimde hafif HCS, CO, CO, katran, çar ve külden oluşan bileşenler oluşmaktadır (Samiran ve diğ, 2016). Piroliz işlemi endotermik bir reaksiyon olmakla birlikte şu şekilde gösterilebilir;

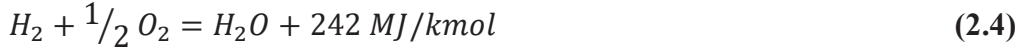


a) *Oksidasyon/Yanma*

Bu aşamada katı karbonize edilmiş biyokütle ile havadaki oksijen arasında gerçekleşen reaksiyon ile CO<sub>2</sub> oluşur. Bu reaksiyonlar arasında olan çar yanması şu şekilde ifade edilir;



Biyokütlede bulunan hidrojen oksijen ile reaksiyona girerek buhar üretir (Hidrojen yanması);



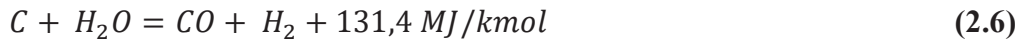
Kısmi Oksidasyon;



b) *İndirgeme*

Bu aşama, oksijen ve buhar gibi gazlaştırıcı ajanların varlığında 800-1000°C sıcaklık aralığında bazı indirgeme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir ve nihai ürünler ağırlıklı olarak H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> içermektedir. Başlıca reaksiyonlar şunlardır (Molino ve diğ., 2016):

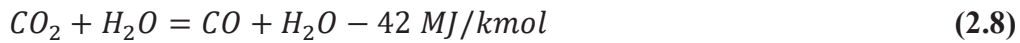
*Çar Dönüşümü (Reforming of char):*



*Boudouard reaksiyonu (Boudouard reaction):*



*Su- gaz dönüşüm reaksiyonu (Water- gas shift reaction):*



*Metan dönüşüm reaksiyonu (Methane reaction):*



Bu gazlaştırma reaksiyonlarında, ürünlerin niceliğini ve kalitesini önemli ölçüde etkileyen faktör gazlaştırıcı ajandır. Farklı gazlaştırıcı ajanların kullanımı farklı reaktiviteler ve gaz bileşimleriyle sonuçlanır. Hava, oksijen, buhar, karbondioksit veya



bunların karışımları gibi çeşitli gazlaştırıcı reaktanlar kullanılabilir. Bu reaktanların seçimi istenilen ürün gazı bileşimine ve enerji tüketimine bağlıdır (Çizelge 2.3).

**Çizelge 2.3:** Gazlaştırıcı reaktan ve gazlaştırma üzerine etkileri.

Gazlaştırıcı Reaktan	Gazlaştırma Üzerine Etkileri
Hava	Gazlaştırmada ısı kaynağı kısmi yanma Makul derecede çar ve katran içeriği
Oksijen	Geliştirilmiş karbon dönüşüm özellikleri Ürün gazı içindeki H <sub>2</sub> , CO ve CH <sub>4</sub> 'ün zenginleştirilmesi, katran gideriminin iyileştirilmesi
Buhar	Ürün gazının ısı değerinin iyileştirilmesi Ürün gazındaki hidrojenin zenginleştirilmesi

## 2.4 Gazlaştırıcı Tipleri

Çeşitli yakıt türleri için reaktör tasarımları ve gazlaştırma teknolojileri geliştirilmiştir. Yakıt türleri biyokütle içeriğine bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve morfolojik özelliklerinde farklılıklar gösterdiğinden, uygun gazlaştırıcının seçilmesi önemlidir. Biyokütle içindeki kompleks ligno-selülozik yapıların varlığı nedeniyle, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha zor gazlaştırılmaktadır. Bununla birlikte, deneysel veriler ve yapılan gazlaştırıcı modellemeleri biyokütle gazlaştırıcısını tasarlamak için kullanılabilir.

Sabit yatak, akışkan yatak, sürüklemeli akış reaktörü gibi gazlaştırıcı tipleri biyokütlenin gazlaştırılmasında umut verici teknolojiler olarak kabul edilmektedir. Bu gazlaştırma sistemleri; yakıt türü, uygulama ve çalışma koşulları açısından çeşitli avantajlara sahiptir ve bazı çalışma koşullarında potansiyel teknik ve ekonomik avantajlar sunmaktadır. Gazlaştırıcının performansı, sistemdeki çalışma koşulu, kararlılık, gaz kalitesi ve basınç kayıplarına bağlıdır. Bu sebeplerden dolayı yapılacak uygulama için gazlaştırıcı tipi özelliklerinin iyi tespit edilmesi ve uygun gazlaştırıcı tipinin seçilmesi önemli bir adımdır.

Sabit yataklı gazlaştırıcı, gazlaştırıcı ortamın ve gazın yukarıya doğru (yukarı akışlı) hareket ettirilmesi, aşağıya inmesi (aşağı akışlı) veya katı parçacıkların reaktörün bir tarafından reaktöre verilerek diğer taraftan gazın serbest bırakılması (çapraz akışlı) şeklinde çalışarak biyokütlenin gazlaştırılmasını sağlamaktadır. Avantajları ve

dezavantajları Çizelge 2.4'te verilen bu gazlaştırıcı tipi diğer tiplerle karşılaştırıldığında en basit tür olarak kabul edilmektedir ve genellikle yakıt besleme birimi, bir kül çıkarma birimi ve bir gaz çıkışı bulunan yakıt ve gazlaştırma ortamı için silindirik bir boşluktan oluşmaktadır. Sabit yataklı gazlaştırıcıda, yakıt tabakası gazlaştırma gerçekleştikçe yavaş yavaş reaktörün altına doğru hareket etmektedir. Sabit yataklı gazlaştırıcılar küçük boyutlarda ucuz bir şekilde inşa edilebilmektedir. Bu özelliğinden ötürü, çok sayıda sabit yataklı biyokütle gazlaştırıcıları küçük ölçekli birçok tesiste kullanılmaktadır. Bu tip reaktörde karıştırma ve ısı transferi oldukça zayıftır, kül taşıma hızı ve gaz hızı düşüktür. Biyokütlenin yatakta kalış süresi uzundur ve bazı yakıtlar gazlaştırma sırasında tıkanmaya sebep olabilmektedir (Puig-Arnabat ve diğ., 2010). Bu nedenle, sabit yataklı gazlaştırıcıların, büyük kapasiteli tesislerde yüksek kekleşme endeksine sahip biyokütle yakıtları veya kömürleri için çok etkili olmadığı söylenebilir.

Akışkan yataklı gazlaştırıcıda yatak, çalışma sırasında endotermik buhar reformasyon reaksiyonu için yeterli enerji sağlamak üzere dışarıdan ısıtılır. Böylece, yüksek sıcaklıkta besleme maddesi yatak ile etkileşim kurması ve karıştırması için reaktöre beslenir. Akışkan yataklı gazlaştırıcısında gazlaştırıcı reaktan, gazlaştırıcı yatağından, katı yakıt parçacıklarının süspansiyon halinde tutulması için yeterli bir hızda üflenir ve bu yakıt parçacıkları reaktörün tabanına doğru gitmektedir. Yakıt parçacıkları burada yatak malzemesi ile çok hızlı bir şekilde karışır ve kısa sürede yatak sıcaklığına kadar ısınır. Bu işlem sonucunda, yakıt büyük miktarlarda gaz halindeki maddelerle bir karışım oluşturduğundan çok hızlı bir şekilde pirolize edilir. Sonrasında gaz fazında gazlaştırma ve katran dönüşümü reaksiyonları oluşmaktadır (Puig-Arnabat ve diğ., 2010). Mükemmel gaz-katı karışımı ve yatağın yüksek termal ataleti, bu tip gazlaştırıcıyı nispeten yakıt kalitesine duyarız hale getirmektedir (Basu, 2006). Akışkan yataklı gazlaştırıcı tipik olarak, kül oluşmasını önlemek için 800°C ile 1000°C aralığında çalıştırılır (Molino ve diğ., 2016). Bununla birlikte, sıcaklığın homojen olarak dağılması tıkanma riskini büyük ölçüde düşürür. Akışkan yatak gazlaştırıcıları geniş yakıt yelpazesine sahiptir. Biyokütle yakıtları, belediye katı atıklar (MSW), linyit ve düşük dereceli kömürler bu yakıtlara örnek olarak verilebilir. Yapılan birçok çalışmada akışkan yataklı gazlaştırıcıların biyokütlenin gazlaştırılması için özellikle avantajlı olduğu ifade edilmektedir (Kaushal ve Tyagi, 2017; Miccio ve diğ., 2009;

Karataş ve diğ., 2013). Yukarı akışlı gazlaştırıcıda katran üretimi yaklaşık  $50 \text{ g/Nm}^3$ , aşağı akışlı gazlaştırıcıda  $1 \text{ g/Nm}^3$  değerindedir, akışkan yatak gazlaştırıcıda katran üretimi  $10 \text{ g/Nm}^3$  değeri ile bu iki gazlaştırıcının arasında yer almaktadır (Milne, 1998). Kabarcıklı ve dolaşimli akışkan yatak gazlaştırıcıların avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.5' te verilmiştir.

**Çizelge 2.4:** Sabit yataklı gazlaştırıcı avantaj ve dezavantajları (Molino ve diğ., 2016).

Reaktör Tipi	Avantaj	Dezavantaj
Yukarı akışlı sabit yatak	Yüksek termal verimlilik	Sentez gazında yüksek katran içeriği
	Katı madde ile oksitleyici ajan arasındaki iyi temas	Katranın enerji içeriği $> \% 20$
	Farklı boyutlarda materyal ile çalışabilme	Düşük CO ve $\text{H}_2$ üretimi
	Yüksek nem oranına sahip malzemeler ile çalışabilme	Yükleme ve işleme için sınırlı esneklik
	Kül ve toz partikül birikiminin azalması	Proses başlama sorunlarının azaltılması ve sıcaklık kontrolü
	Basit kurulum	Katalizörlere göre, sentez enerjisi, harekete geçirmek için gerekli olandan daha düşük olduğundan, harici enerji tedarikini gerektiren, kullanılabilir olmayabilirler.
Aşağı akışlı sabit yatak	Sağlam teknoloji	Düşük spesifik kapasite
	Ölçeklendirme problemi yok	Girişte üniform boyutlara ihtiyaç duyulmaktadır (peletler $100 \text{ mm}$ 'den büyük olmamalıdır)
	Yüksek karbon dönüşümü	Düşük nem içeriğine sahip malzemeleri gerektirir
	Düşük katran oluşumu	Düşük ısı transferi katsayısı
	Kül ve toz partikül birikimi sınırlı	Katalizörlerin zehirlenme deaktivasyonu mümkün olabilir
	Katı ile yüksek etkileşim süresi	Ölçeklendirme sınırlı (reaktörün boyutları sıcaklık kontrolünün problemleri ile sınırlıdır)
	Basit kurulum ve güvenilir teknoloji	

**Çizelge 2.5:** Akışkan yatak gazlaştırıcı avantaj ve dezavantajları (Molino ve diğ., 2016).

Reaktör Tipi	Avantaj	Dezavantaj
Kabarcıklı akışkan yatak	<p>Yüksek termal yük</p> <p>İyi sıcaklık kontrolü (reaktör boyunca sıcaklık dağılımı)</p> <p>Farklı özelliklere sahip malzemeler ile çalışılabilir olması</p> <p>Hem yük hem de işlem açısından iyi esnekliğe sahip</p> <p>Önceden işlem gören biyolojik atık kumu belediye atığı gibi yüksek reaktif yakıtlar için uygundur</p> <p>Sentez gazındaki katran seviyesi düşük</p> <p>Kolay kurulum, kapatma ve kontrol</p> <p>Katalizörleri büyük ölçekte bile kullanma imkanı (iyi sıcaklık kontrol sayesinde) İyi ölçeklendirme</p>	<p>Boyut üzerindeki kısıtlamalar</p> <p>Yüksek yatırım maliyetleri ve bakım maliyetleri</p> <p>Heterojen malzemelerle çalışıldığında ön işlem gereksinimi</p> <p>Yatağın çözülme olayını (sıcaklık katı artıklarının yumuşama noktasından düşük) önlemek için nispeten düşük bir işlem sıcaklığına ihtiyaç duyar</p>
Dolaşımli Akışkan Yatak	<p>Esnek yük</p> <p>Yatakta kalma süresinin azalması</p> <p>Ölçeklendirme problemi yok</p>	<p>Teknoloji karmaşık ve kontrol edilmesi zor</p> <p>Katı yakıt hazırlama ve boyut küçültme</p> <p>Katı- gaz teması sınırlı</p> <p>Güvenlik sorunları</p> <p>Yüksek başlangıç maliyetleri ve yatırım maliyetleri</p>

Sürüklemeli akış reaktöründe yakıt (0.1-1 mm parçacık boyuntunda) ve gazlaştırıcı ajan birlikte gazlaştırıcıya beslenir. Gazlaştırıcı yüksek sıcaklık (1300-1500°C) ve basınçta (25-30 bar) çalışmaktadır ve hammadde olarak sulu ve kuru karışımlar kullanılabilir. Yakıtlar beslenmeden önce parçacık boyutu gazlaştırmaya uygun hale getirilmekte ve daha sonra toz haline getirilmiş katı yakıt olarak gazlaştırıcıya beslenmektedir. Toz katı yakıt parçacıkları gazlaştırıcıya basınçlı bir şekilde enjekte etmek için pnömatik bir besleme kullanılmaktadır. Hammadde olarak biyokütle kullanıldığında, yığın yoğunluğunu ve nem içeriğini azaltmak için genellikle

ısıtarak kurutma (torrefaction) esaslı ön işlem gerektirir (Molino ve diğ, 2016). Sürüklemeli akış reaktöründe gazlaştırıcıların avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6' da verilmiştir.

**Çizelge 2.6:** Sürüklemeli akış reaktörü avantaj ve dezavantajları (Molino ve diğ, 2016)

Avantajları	Dezavantajları
Yakıt esnekliği	Büyük oksidan gereksinimleri
Homojen sıcaklık	Ürün gazında yüksek duyulur ısı
Yüksek karbon dönüşümü	Verimin artırılması için ısı geri kazanımına ihtiyaç
Ölçek problemi yok	Düşük soğuk gaz verimi
Proses parametreleri kontrolü iyi	Yüksek tesis verimi
Reaktörde kalma süresi kısa	Yüksek bakım maliyeti
Katran konsantrasyonu düşük	Sistem bileşenleri kısa ömürlü

## 2.5 Gazlaştırıcı Verimliliği

Gazlaştırıcı performansı hem üretilen gazın niteliği hem de niceliği ile ölçülmektedir. Gaza dönüştürülen biyokütle miktarı gazlaştırma verimi ile, gazlaştırma sonrası oluşan gazın niteliği ise ısı değerinin yüksekliği ile ifade edilmektedir.

### a) Soğuk Gaz Verimliliği

Biyokütleden hidrojen üretim prosesinin performansı soğuk gaz verimliliği ile ifade edilmektedir. Tesisin soğuk gaz verimliliği, üretilen sentez gazındaki enerjinin beslenen biyokütlenin enerjisine oranı olarak tanımlanır. Sentez gazının enerjisi, gazın kütleli debisi ile gazın alt ısı değerinin çarpımı ile; beslenen biyokütlenin enerjisi ise, biyokütlenin kütleli debisi ile biyokütlenin alt ısı değerinin çarpımıdır. Sentez gazının içinde bulunan gazların ayrı ayrı enerjileri hesaplanmak istenirse yine aynı şekilde gazın debisi ile gaza ait alt ısı değerinin çarpımı ile hesaplanabilmektedir. Sisteme beslenen biyokütlenin ne ölçüde sentez gazına dönüştüğünü ifade eden soğuk gaz verimliliği, sisteme beslenen biyokütlenin birim kütlesi başına hidrojen verimi miktarı ile doğru orantılıdır (A. Ali ve diğ, 2017).

$$CGE = \frac{\dot{m}_g * LHV_g}{\dot{m}_b * LHV_b} \quad (2.10)$$

Bu formülde  $\dot{m}_g$ , gazlaştırma sonunda elde edilen sentez gazının miktarını (kg/h),  $LHV_g$  sentez gazının alt ısı değerini (kJ/kg),  $\dot{m}_b$  gazlaştırıcıya beslenen biyokütle

miktarını (kg/h),  $LHV_b$  ise beslenen biyokütlenin alt ısıl değerini ifade etmektedir. Soğuk gaz verimliliği ne kadar büyükse, gazlaştırıcı verimi de o oranda büyük olur.

#### b) Sıcak Gaz Verimliliği

Gazlaştırma sonucu üretilen sentez gazının enerjisinden yararlanmak için bazı uygulamalarda bu gaz fırın veya kazanda yakılmaktadır. Sıcak gazın duyulur ısısı hesaba katılarak gazlaştırıcının sıcak gaz verimliliği hesaplanabilir.

$$\eta_{hg} = \frac{Q_g * M_g + M_g * C_p (T_f - T_0)}{LHV_f * M_f} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11' de verilen  $T_f$  gazlaştırıcı çıkışındaki veya brülör girişindeki gazın sıcaklığını,  $T_0$  gazlaştırıcıya beslenen yakıtın sıcaklığını ifade etmektedir. Sıcak gaz verimliliği, dönüştürülmemiş çarın ısıtma işleminin bir kayıp olacağını varsaymaktadır (Basu, 2006).

## 2.6 Gaz Temizleme

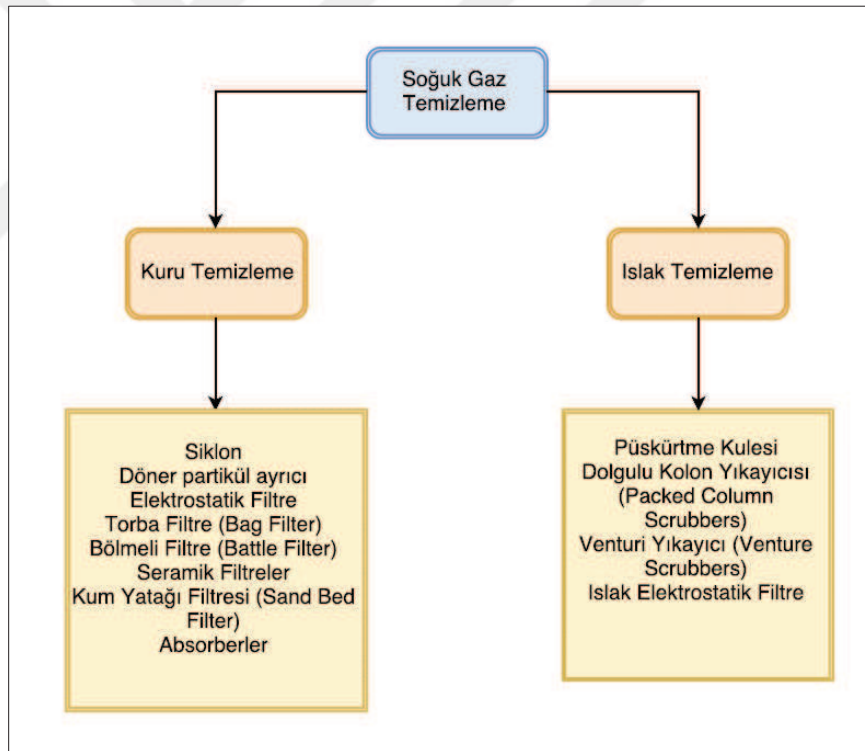
Biyokütleden özellikle termokimyasal dönüşüm yöntemleriyle enerji üretimi; enerji tüketimi ve atık yönetimiyle ilgili problemlere çözüm olabileceği için kullanımı ülkemizde önem arz etmektedir. Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden gazlaştırma sistemleri, organik yakıtların ve yenilenebilir olarak sınıflandırılan yüksek değerli ürünlerin dönüşümünde etkili bir yol olarak kabul edilmektedir (Bosmans, 2013). Fakat bu temiz ve yanmaya göre yüksek verimli proseste dahi katı partikül ve katran üretimi kaçınılmazdır. Gazlaştırma prosesindeki başlıca problemlerden biri, üretilen gaz içerisindeki katranın etkin bir şekilde giderilmesinin gerekmesidir. Katran, ortam sıcaklığında yoğunlaşarak hatların ve ekipmanların tıkanmasına neden olabilecek karmaşık yapıda bir organik hidrokarbon karışımıdır (Nakamura, 2015). Katran, çoklu halka aromatik bileşikler ile birlikte,  $O_2$  içeren diğer hidrokarbonlar ve kompleks çok halkalı aromatik hidrokarbonların bileşiminden oluşan yoğuşabilir hidrokarbon kompleksi olarak tanımlanır (Anis ve Zainal, 2011). Gazlaştırma sonucu katranın yanı sıra kül, yatak malzemesi, toz partiküller ve kükürtlü bileşikler gibi proseste istenmeyen zararlı atıklar meydana gelmektedir. Termokimyasal yöntemlerle oluşan gazın kullanılabilmesi için içindeki istenmeyen bileşiklerden temizlenmesi gerekmektedir.

## 2.6.1 Gaz temizleme teknolojileri

Gazlaştırma sonucu oluşan sentez gazındaki katran dönüşümü, genellikle soğuk gaz temizleme ve sıcak gaz temizleme sistemleri ile gerçekleştirilmektedir. Çeşitli uygulamalarda, ürün gazının istenen koşullara ulaşması için genellikle her iki teknoloji de kullanılmaktadır (Asadullah, 2014).

### 2.6.1.1 Soğuk gaz temizleme sistemleri

Soğuk gaz temizleme sistemleri kuru ve ıslak temizleme olarak iki sınıfta incelenir (Şekil 2.5). Kuru gaz temizleme sistemi su içermez; siklon, döner partikül ayırıcı, elektrostatik filtre, torba filtre, seramik filtre, kum yatağı filtre ve aktif karbon tabanlı adsorplayıcıdan oluşmaktadır (Simone ve diğ., 2013). Bunun aksine ıslak gaz temizleme sistemi su içerir; ıslak elektrostatik filtre, ıslak temizleme kulesi ve ıslak siklondan oluşmaktadır (Mondal, 2011).

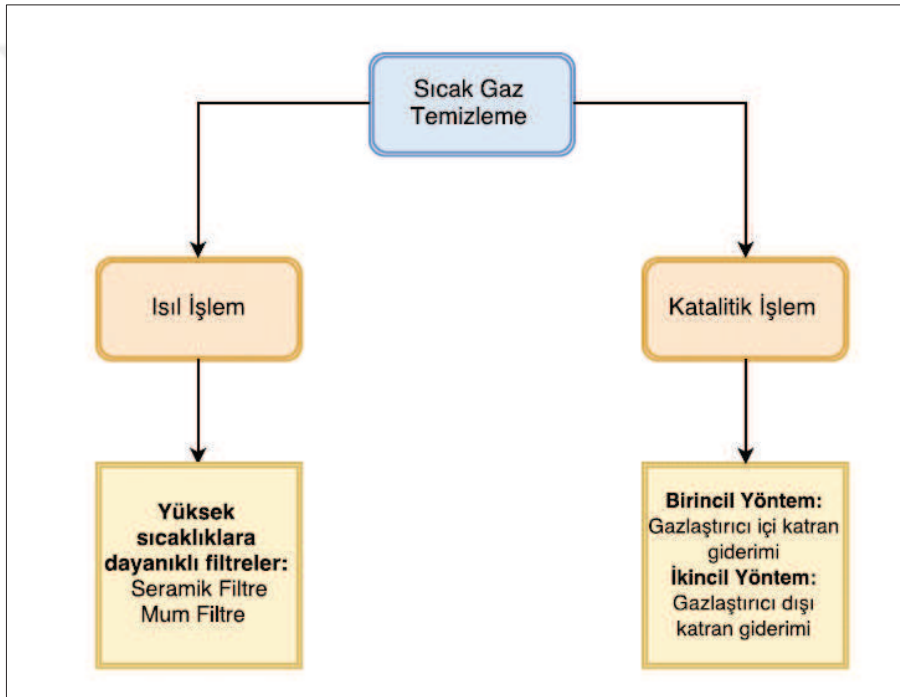


Şekil 2.5: Soğuk gaz temizleme yöntemleri.

### 2.6.1.2 Sıcak gaz temizleme sistemleri

VDI (Association of German Engineers) 3677-3 kılavuzuna göre, bir sistemde filtreleme sıcaklığı 260°C' nin üzerinde ise sıcak gaz filtreleme olarak adlandırılır (VDI guideline, 2010). Bu proste kullanılan materyallerin mekanik, termal ve

kimyasal olarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması gerekmektedir. Örneğin filtre malzemesi ve gazlaştırma yatağı malzemelerinin; yüksek sıcaklık ve basınca, gazın kimyasal yapısına, oluşan katran, kül ve toz parçalarına dayanıklı olacak şekilde seçilmesi oldukça önemlidir. Sıcak gaz filtrasyonu, ürünlerin kirlenmesini önleyerek kalitesine ilişkin önemli avantajlar sağlamakla birlikte yoğunlaşma sebebiyle oluşacak tıkanmaları önleyerek ekipmanları da korumaktadır. Şekil 2.6' da verilen sıcak gaz filtre sistemleri; kömür ve biyokütle gazlaştırma sistemlerinde, kimya endüstrisinde, sıvı katalitik kraking ünitelerinde, rafinerilerde, atık yakma ve piroliz sistemlerinde, cam endüstrisinde, metal rafinerisinde ve metal geri dönüşümü proseslerinde kullanılmaktadır (Heidenreich, 2013).

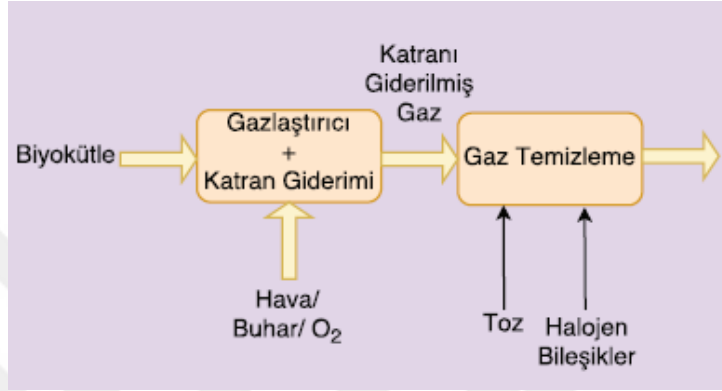


Şekil 2.6: Sıcak gaz temizleme yöntemleri.

Düşük emisyon seviyesi talepleri ile birlikte ıslak temizleme prosesinin neden olduğu su tüketim maliyeti, atıksu arıtma sorunu/maliyeti ve düşük termal verim gibi problemler, sıcak gaz filtrasyonuna olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Kömür gazlaştırma işleminde, uçucu külden arınmak için ıslak temizleme yerine sıcak gaz filtrasyonu kullanıldığında verimliliğinin yaklaşık % 3 arttığı gözlenmiştir (Heidenreich, 2013). Bu örnek, sıcak gaz filtre sistemi kullanıldığında proses verimliliğinin ve ekonomisinin iyileştiğini göstermektedir.



1000°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde katran ve bileşenlerinin tamamının parçalanması mümkün olmaktadır. Ancak katalitik prosesler ile bu sıcaklıklara çıkmaya gerek kalmadan katran dönüşümü gerçekleştirilebilir. Bu da ekonomik ve teknik açıdan daha avantajlıdır. Katalitik katran dönüşümünün gerçekleştiği yere bağlı olarak iki tipte sınıflandırılmaktadır. Birincil yöntem, katalizörün biyokütle ile birlikte gazlaştırıcıya beslenmesiyle katranın oluştuğu yerde parçalanmasıdır. Özellikle son yıllarda bu yöntem, sağladığı yararlarından dolayı oldukça önem kazanmıştır.

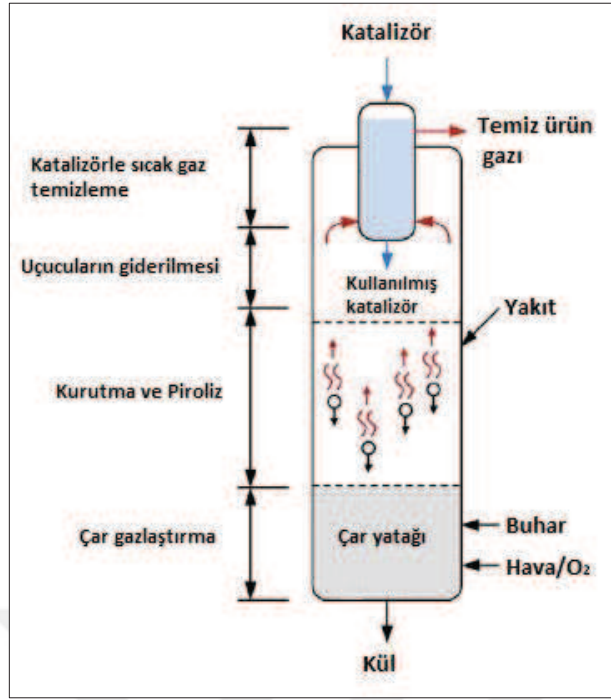


Şekil 2.7: Katran gideriminde birincil yöntem.

Dong ve diğ. (2013), gazlaştırma ve katran dönüşümünün tek basamakta gerçekleştirildiği bir sistem üzerinde çalışmışlardır. Bu tip gazlaştırma sisteminde dört reaksiyon bölgesi vardır:

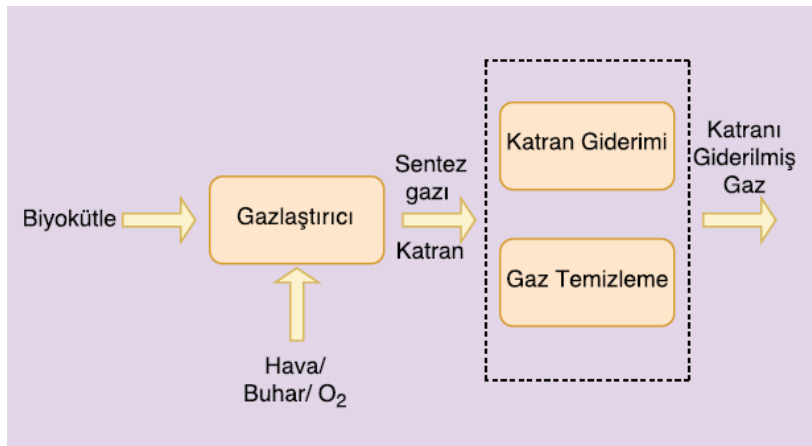
- ✓ Biyokütlenin kurutulması ve pirolizi (Bölge 1),
- ✓ Çarın gazlaştırılması (Bölge 2),
- ✓ Uçucuların giderilmesi (Bölge 3),
- ✓ Katalizör ile sıcak gaz temizleme (Bölge 4).

Gazlaştırma ve katran dönüşümünün tek adımda gerçekleşmesini sağlayan bu sistemde, katran dönüşümü, gazlaştırıcının ikinci kademesine (freeboard) yerleştirilmektedir. Çalışma sonunda kaliteli gaz üretimi gerçekleştirildiği, katranın %97 oranında giderildiği ifade edilmiştir. Rapagna ve diğ. (2012), çalışmalarında gazlaştırıcı içine yerleştirilen katalitik mum filtreler ile badem kabuklarının gazlaştırılması neticesinde açığa çıkan katranın %93,5 oranında giderildiğini ifade etmişlerdir.



**Şekil 2.8:** Gazlaştırıcının katran giderimi ile entegre edildiği sistem (Rapagna ve diğ., 2012).

İkincil yöntem ise katalitik katran giderim reaktörünün gazlaştırıcı çıkışına konumlandırılarak katranın gazlaştırma çıkışında giderilmesidir. Bu yöntem aynı zamanda gazlaştırıcıdan üretilen sıcak ürün gazının geleneksel olarak iyileştirilmesinde kullanılır, fiziksel ve kimyasal olabilmektedir. Örneğin, gazlaştırıcı performansının optimize edilmesi bu yöntem ile sağlanabilir. Proseste gazlaştırıcı performansının optimize edilmesi için temel faktörler gazlaştırıcı tasarımı ve işletmesidir.



**Şekil 2.9:** Katran gideriminde ikincil yöntem.

## 2.6.2 Katran dönüşümü

Katalitik filtreler, biyokütle gazlaştırılması sonucu üretilen sentez gazındaki partiküllerin giderimi ve katranın yüksek sıcaklıktaki dönüşümü için oldukça kullanışlı olmakla birlikte katran dönüşümünün tek adımda kolayca gerçekleşmesini sağlar. Katalitik filtrenin, katran ve partikül gideriminde etkin bir yöntem olduğunu gösteren birçok çalışma mevcuttur. García-Labiano F. ve diğ. (2016), gazlaştırıcı içerisinde katran dönüşümü için Pall Dia-Schumalith ticari katalitik mum filtre kullanmışlardır. Çalışmada sentez gazının filtre giriş hızının yüksek olması, katalitik mum filtre sayısını ve dolayısıyla maliyeti düşürdüğü ifade edilmiştir. Ayrıca gazın reaktöre beslenme hızı arttıkça, filtre içerisinde kalma süresi azalacağından katran dönüşüm miktarının azaldığı sonucuna ulaşıldığı görülmüştür. Tuomi ve diğ. (2015), Pall Dia-Schumalith ticari katalitik filtre kullanarak buhar ve hava/buhar gazlaştırıcı ajanı ile kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcıda; yatak malzemesi olarak silika kum ve dolomit kullanıldığı durumlar için katran dönüşümünü incelemiştir. Sonuç olarak, yatak malzemesi olarak dolomit kullanıldığında toplam katranın ağırlıkça %50' sinin azaldığı ifade edilmiştir.

Katalitik reaksiyonun ürün gaz sıcaklığında gerçekleşmesi; ısınma veya soğutma ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Bunlara ek olarak bu reaksiyon, katranı CO ve H<sub>2</sub>' ye dönüştürerek yanıcı gaz bileşimini arttırmaktadır (Asadullah, 2013). Sıcak gaz filtrasyonunun tek dezavantajı, filtre malzemelerinin yüksek sıcaklığa dayanım gereksinimi ve yüksek gaz hacmi nedeniyle sıcak filtre sisteminin daha yüksek yatırım maliyetine neden olmasıdır. Fakat çoğu uygulamada filtre sistemi için yapılan yüksek yatırımlar, toplam işlem maliyetlerinin düşürülmesi ile telafi edilebilmektedir.

Yüksek sıcaklıkta gaz temizleme için özellikle son yıllarda seramik filtreler kullanılmaya başlanmıştır. Proses için birçok yararı olmasına karşın endüstriyel uygulamalarda kullanımı halen istenilen düzeyde değildir. Bunun sebebi, seramik filtrelerin partikül madde özelliklerine etkisi hakkında az miktarda bilgi bulunmasıdır.

Yüksek sıcaklıklarda seramiklerin, mekanik gerilmeleri yetersiz ve termal iletkenlikleri düşüktür. Bundan dolayı kırılıp parçalanırlar. Ancak seramik filtre malzemesi olarak kullanılan silisyum karbür (SiC), 750-850 °C sıcaklıklarda yüksek ısıl ve ısıl şok dayanımı gösterebilen bir malzeme olduğundan, etkin bir katran dönüşümü

sağlanabilmektedir. Katalitik katran dönüşümü sağlayabilen filtreler, özel tasarım silindirik seramik filtre gözeneklerine katran giderim katalizörü emdirilmesiyle veya içi boş silindirik seramik filtre elementleri arasına katalizör yerleştirilmesiyle üretilmektedir (Shen, 2013). Bu tip silindirik filtreler literatürde mum (candle) filtre olarak da tanımlanmaktadır. Gözenekli seramiklerden imal edilen mum filtrelerin gözenek çaplarının üretim sırasında ayarlanabilir olması, yüksek korozyon ve sıcaklık dayanımları bu tip filtrelerin avantajlarıdır.

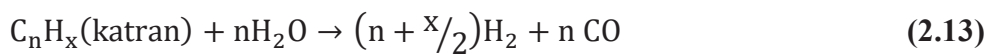
Seramik filtre, katranın uzaklaştırılması noktasında umut veren bir filtrasyon seçeneğidir. Son yıllarda filtrelerin ve filtrelerde kullanılan çeşitli katalizörlerin katran dönüşümündeki etkisi gibi parametrelerin araştırılmasına yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Engelen ve diğ. (2003), biyokütleden gazlaştırma sonucu elde edilen üründen katran ve partiküllerin temizlenmesi için gözenekli filtre disklerine %1/ %0,5 nikel-kalsiyum katalizörünün çöktürülmesiyle yeni bir katalitik filtre geliştirmişlerdir. Deney sonucunda, sıcak gaz filtrasyon koşullarında %95'in üzerinde katran dönüşümüne ulaşıldığı ifade edilmiştir. Rapagna ve diğ. (2010), ticari seramik mum filtreye nikel katalizör emdirerek katalitik filtre hazırlamışlardır. Bu katalitik filtreyi gazlaştırıcıya entegre bir şekilde (freeboard) tasarlayarak, gazlaştırma ve katran dönüşümünün tek adımda gerçekleşmesini sağlamışlardır. Yapılan bu çalışmada katalitik gaz filtre kullanımı ile katran oluşumunun ve çar oluşumunun azaldığı, hidrojen üretiminin ve karbon dönüşümünün arttığı sonucuna ulaşıldığı ifade edilmiştir.

Katalitik buhar dönüşümü sırasında birçok reaksiyon aynı anda gerçekleşir ve oluşacak ürün dağılımı bu reaksiyonların aralarındaki rekabetin bir sonucudur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Guan ve diğ, 2016).

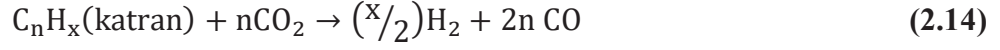
Termal parçalanma:



Buhar Dönüşümü:



Kuru Dönüşüm (Dry Reforming):



Karbon Oluşumu:



Bu reaksiyonlara bağlı olarak katran dönüşümünde;



gibi reaksiyonların gerçekleştiği söylenebilir.

Bu reaksiyonlar sonucunda katranın buharla reaksiyonu sonucu  $H_2$ ,  $CO$  ve  $CO_2$  gibi daha basit yapıda ve daha hafif moleküllere dönüşür böylelikle sentez gazının katrandan temizlenmesi gerçekleştirilir.

### 2.6.2.1 Katran dönüşümüne etki eden faktörler

#### a) Sıcaklık ve Basınç

Katran dönüşümünün gerçekleşebilmesi için belirli bir sıcaklık ve basınç gerekir. Sıcaklığın katran dönüşüm miktarı üzerindeki etkisi değerlendirilirken gazlaştırma prosesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar da dikkate alınmalıdır. Sıcaklık artışı, gazlaştırma sonucu oluşan gaz miktarını artırmaktadır bu sebeple katran dönüşümü prosesi için en uygun sıcaklık seçilmelidir.

#### b) Gazlaştırma Reaktanı

Gazlaştırma reaktanı olarak, buhar, oksijen, hava veya bunların ikili veya çoklu kombinasyonları kullanılabilir. Reaktan olarak oksijen veya hava kullanıldığında denge oranı değişmektedir. Bu değişim dikkate alınarak, proses için uygun reaktan seçilir.

#### c) Denge Oranı

Denge oranı (yakıcı fazlalık oranı) gazlaştırmanın gerçekleştiği ortamdaki hava miktarının, tam yanma için gerekli stokiyometrik hava miktarına oranı olarak

tanımlanır. Denge oranının artışı, katran dönüşümünde olumlu bir etkiye sahiptir (Han, 2008). Denge oranının artması gaz bileşimini iki yönden etkiler. Yüksek denge oranı, reaksiyona daha fazla oksijen girmesini, reaksiyon bölgesinde sıcaklığın artışını sağlar ve gazlaştırma reaksiyonunu iyileştirir. Diğer bir etkisi ise yüksek denge oranında hidrojen ve CO tüketiminin fazla olmasından dolayı ürün gazının ısıl değerinin düşüşüne sebep olur (Gao, 2008). Dolayısıyla bu değer optimize edilmesi gerekir.

#### **d) Buhar/ Biyokütle Oranı**

Buhar/ biyokütle oranının artması, sentez gazı bileşimini ve reaktöre giren buhar miktarını artırmakta; gazın reaktörde kalma süresini azaltmaktadır. Deneysel çalışmalarda yüksek buhar/ biyokütle oranı seçildiğinde, fazla gaz üretimi sağlandığı fakat gaz ile birlikte su içeriğinin de fazla olduğu görülmüştür (Effendi, 2005). Bu sebeple her proste çalışma koşullarına bağlı olarak en uygun buhar/biyokütle oranının belirlenmesi gerekir.

#### **e) Kullanılan Katalizörler**

Katalitik buhar dönüşümü ile katranın gaz ürünlerinden ayrıştırılması umut vadeden prostedir. Bu konuda en önemli husus uygun katalizörün geliştirilmesidir. Gazlaştırma sonrasında oluşan sentez gazı içerisindeki katranın ayrıştırılması için birçok katalizör kullanılır. En çok tercih edilen katalizörler, mineral temelli ve sentetik olanlardır.

##### ***Mineral Temelli Doğal Katalizörler***

- Dolomit
- Olivin
- Demir Cevheri

##### ***Sentetik Katalizörler***

- Nikel tabanlı katalizörler
- Alkali metal katalizörleri
- Karbon destekli katalizörler
- Zeolit katalizörler
- Nikel olmayan geçiş metali katalizörleri (Anis, 2011; Guan ve diğ, 2016).

Bugüne kadar geliştirilen katalizörlerin olumlu yönleri olduğu gibi olumsuz yönleri de vardır. Nikel bazlı katalizörler yüksek aktiviteye sahiptir ancak koklaştırma ile

kolaylıkla deaktive olurlar; soy metal bazlı katalizörler yüksek katalitik aktiviteye, uzun süreli kararlılığa ve yüksek karbon tutma gücüne sahiptir, ancak maliyetleri yüksektir. Fe, Co ve Cu gibi diğer geçiş metali katalizörleri iyi bir performans sergilemekle birlikte, katran içeriğinde ağır bileşenler bulunması halinde karbon tortusu ile kolayca deaktive olurlar. Alkali metal katalizörleri katran dönüşümü için yüksek katalitik aktiviteye sahiptir, ancak üretilen gazlarla birlikte buharlaşma eğilimleri yüksektir. Doğal katalizörler ucuz, bol ve tek kullanımlık olmaları nedeniyle buhar reformasyonu için yaygın olarak uygulanmıştır, ancak bunların katalitik faaliyetleri, sentetik olanlara kıyasla daha düşüktür. Bu katalizörler düşük mekanik mukavemete sahiptir ve bu yüzden akışkan yataklı reaktörde kullanımı uygun değildir. Zeolitin yüksek termal ve hidrotermal kararlılığı, kükürt bileşiklerine karşı yüksek direnç göstermesi ve rejenerasyonunun kolay olması nedeniyle iyi bir katalizör desteği olduğu söylenebilir (Guan ve diğ, 2016).

## 2.7 Su Gaz Dönüşümü (WGS)

Su gaz dönüşümü, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanıldığı sistem, petrol rafine etme operasyonlarında doğal gazın buhar reformasyonu ile hidrojeni üretme işlemi olarak bilinmektedir (Bac ve diğ, 2017). Su gaz dönüşümü, bir gaz akımındaki karbon monoksitin buhar ile tepkimeye girerek gaz içindeki hidrojen miktarının artırılması için kullanılan ve endüstriyel olarak çok önemli olan bir reaksiyondur. Gazlaştırma sonrası oluşan sentez gazı önce buharla değiştirilir Denklem 2.17' ye göre gerçekleşen denklemde gaz içindeki CO miktarı azalırken, hidrojen ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaktadır. Su gaz değişimi reaksiyonları, katalizörleri içeren çok kademeli, sabit yataklı reaktörde gerçekleşmektedir.



Yakıt işlemcilerin kritik tasarım özelliklerinden dolayı WGS reaktörlerinin kompakt ve hafif olarak dizayn edilir. Termodinamik sınırlamaya bağlı olarak, WGS yüksek sıcaklıklarda engellenir. Bu sınırlama, WGS' de gerçekleşen kinetik olayların daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesine neden olur ve daha yüksek CO dönüşümleri yalnızca daha büyük reaktörler ile mümkün hale gelir.

Karbonun etkin bir şekilde tutularak depolanabilmesi için sentez gazı içindeki CO' in CO<sub>2</sub>' ye dönüştürülmesi gereken bu proseste, sentez gazında H<sub>2</sub>/CO oranı oldukça önemlidir ve endüstriyel ihtiyaca göre ayarlanır. Membran reaktörleri WGS reaksiyonu yoluyla hidrojen üretimi için kullanıldığı durumda, sıcaklık değişikliği, birbirine ters iki etkiye neden olmaktadır. İlk olarak, sıcaklığın artması, membrandan hidrojenin geçirgenliği üzerinde olumlu bir etkiye neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklarda hidrojen geçirgenliği incelendiğinde adsorpsiyon ve difüzyon entalpisinin daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmüştür (Bac ve diğ, 2017). Öte yandan, WGS reaksiyonu egzotermiktir; bu nedenle ileri reaksiyon düşük sıcaklıklarda tercih edilmektedir. Çünkü denge sıcaklığının artması, reaksiyondaki kimyasal dengenin hidrojen üretiminin gerçekleştiği yönden uzaklaşmasına neden olmaktadır (Baloyi ve diğ, 2016).

## **2.8 Basınç Salımlı Adsorpsiyon (PSA)**

Basınç Salımlı Adsorpsiyon (PSA) kullanımı, esas olarak basitliği ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle son yıllarda büyüme göstermiştir. Başlıca uygulamalar, yüksek saflıkta hidrojen, metan ve karbondioksitin geri kazanımının yanı sıra azot ve oksijen üretimi de olmuştur. Bu teknoloji, gaz moleküllerinin adsorban malzemeye fiziksel olarak bağlanmasına dayanmaktadır. Adsorban madde aktifleştirilmiş karbon, silika jel ve zeolitlerin bir kombinasyonu olabilmektedir. Gaz molekülleri ile adsorban madde arasında etki eden kuvvet, gaz bileşenine, adsorbent materyalinin türüne, gaz bileşeninin kısmi basıncına ve çalışma sıcaklığına bağlıdır. Ayırma etkisi ise adsorbent materyalin bağlanma kuvvetleri arasındaki farkla ilişkilidir. Saflaştırılmış ürün gazı üretmek için tasarlanan tipik bir PSA sistemi, adsorban madde içeren bir dizi bağlantılı kabın art arda basınçlandırmaya ve basınç düşürme adımlarına tabi olduğu bir işlemi kapsar (Xebec, 2014).

Gazlaştırma ile üretilen sentez gazı, fırın kok gazı veya rafine yakıt gazından Basınç Salımlı Adsorpsiyon (PSA) ile hidrojenin ayrıştırılması üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar incelendiğinde bu reaktörün oldukça önemli olduğu görülmüştür (Qinglin ve Mladen, 2010; Filipe ve diğ, 2011; José ve diğ, 2008).



### 3. BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİMİNİN ASPEN HYSYS PROGRAMI ile SİMÜLASYONU

Atıklardan gaz üretilmesine yönelik uygun tasarımın ve uygun teknoloji kullanımının oldukça önemli olduğu görülmektedir. Sistemde kullanılan her ekipman için uygun verilerin hesaplanması, yorumlanması ve gaz dönüşüm veriminin yüksek olması için tasarım parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenebilmesi için birçok modelleme programı bulunmaktadır. Bu programlar arasında ASPEN HYSYS paket programı, çeşitli işletim sistemlerinde, proses simülasyonu ve optimizasyonu amacıyla kullanılan kapsamlı bir modelleme aracıdır.

Aspen HYSYS; çeşitli tasarım ve işletim sistemlerinde, proses simülasyonu ve optimizasyonu amacıyla dünyanın önde gelen petrol ve gaz üreticileri, rafineri ve mühendislik şirketleri tarafından kullanılan kapsamlı bir proses modelleme aracıdır. Herhangi bir tesisi ve tesisteki çeşitli bileşenlerin tasarımı için gereken şartlar bu simülasyon programı ile sağlanabilmektedir. Aspen adı “*Advanced System for Process Engineering* (ASPEN)” kelimelerinin ilk harflerinden gelmektedir. Aspen HYSYS paket programı, zaman kazandıran iş akışları yardımıyla kullanıcıya kolaylık sağlamakla birlikte kararlı durum ve dinamik proseslerin modellemesini yapabilir. Kararlı durum proseslerinde, bu program ile yapılabilecek çalışmalardan bazıları şöyledir;

- ✓ **Proses tasarımı:** İstenilen ürünü üretmek için gerekli proses koşullarını belirlemek amacıyla yapılabilir.
- ✓ **Proses ekipman tasarımı:** İstenilen ürünü üretmek için gerekli ekipmanın boyutlandırılması amacıyla yapılabilir.
- ✓ **Proses tasarımı optimizasyonu:** Ekipmanın optimum yapılandırmasını belirlemek ve enerji geri kazanımı maksimize etmek amacıyla yapılabilir.
- ✓ **Proses Optimizasyonu:** Mevcut işletme koşullarındaki değişiklikleri

belirlemek için işletme maliyetlerini düşürebilir veya üretimi artırabilir.

Programda yapılabilen diğer işlemler ise şunlardır;

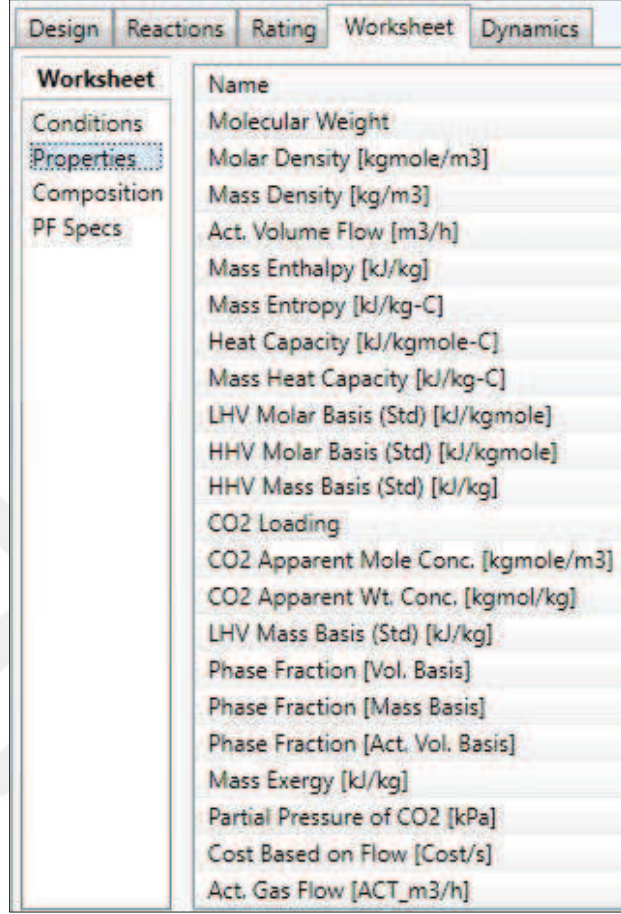
- Kâr artırılması için tesis çapında marj analizi yapmak
- Güvenlik ve işletilebilirlik analizleri
- Ekipman modelleme ve ekonomik analiz
- Enerji verimliliği optimizasyonu
- Matematiksel modelleri kullanarak kütle ve enerji dengesini çözmek
- Proses akımlarının çeşitli çalışma koşullarında akış oranları, bileşimleri ve termo fiziksel özelliklerini elde etmek
- Sıvıların faz davranışını tahmin etmek (Aspentech).

Aspen HYSYS programı proses mühendisliğinde, büyük sistemlerin geliştirilmesinde araştırmacılara sağlamış olduğu verilerle proseslerin tasarımını kolaylaştırmaktadır. Sistem boyutu ve parametre değişiklikleri, farklı hammaddeler ve ekipmanlar kullanılması durumunda sistemin bu değişikliklerden nasıl etkileneceği Aspen HYSYS paket programı ile görülebilir. Bu program her ne kadar kullanıcı dostu ve işlevsel olsa da gerçek sistemler ile birebir aynı sonuçları verememektedir. Bu sebeple sistemin girdileri ve çalışma koşulları dikkatli bir şekilde simülasyona aktarılmalıdır.

Simülasyonda birçok akış paketi bulunmaktadır. Bu akış paketleri, kurulacak sisteme göre değişiklik göstermektedir ve uygun paketin seçilmesi, simülasyonun doğru bir şekilde çalışması için oldukça önemli bir parametredir. Bu çalışmada Peng-Robinson akış paketi seçilmiştir. Biyokütlenin elementel analizi ve proseste gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşabilecek ürünler dikkate alınarak; elementler ve bileşikler programa girilmiştir. Programa girilen gaz bileşenlerin kimyasal özellikleri; verilen sıcaklık ve basınç koşullarında, program tarafından hesaplanmaktadır. Akışkan paketi seçildikten ve bileşen listesi oluşturulduktan sonra simülasyona geçilebilir.

Model oluşturulurken; kullanılacak yakıt, gazlaştırıcı reaktanı olarak hava, oksijen ve buhar veya bunların çeşitli kombinasyonları, işlemin gerçekleşeceği sıcaklık ve basınç değerleri, eğer reaktörde bir reaksiyon gerçekleşecekse gerekli reaksiyonlar/denklem, reaktörler ve akımlar programda tanımlanır. Aynı zamanda kütleli debi veya akış hızı da sistemde tanımlanarak simülasyon çalıştırılabilir. Yakıtın alt ve üst ısıl değeri, entropi, ekserji, ısıl kapasite ve ısı iletim katsayısı gibi

birçok parametre, formüllerle hesaplanabileceği gibi yakıtın elementel analiz değerleri sisteme girildiğinde program da bu hesapları ve daha birçok hesabı otomatik olarak yapar (Şekil 3.1). ASPEN HYSYS programının bu işlevi, kullanıcılara kolaylık sağlar.



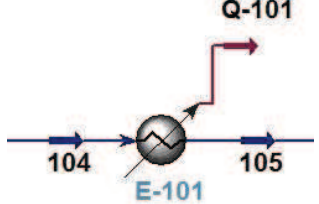
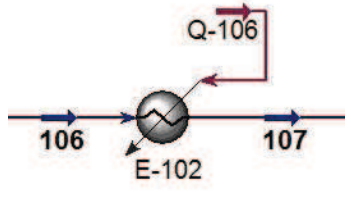
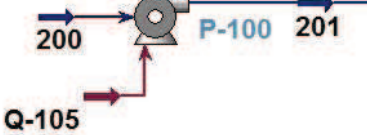
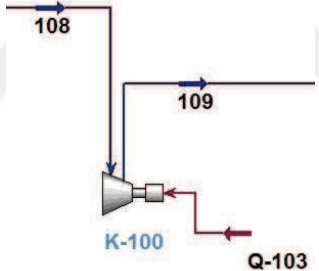
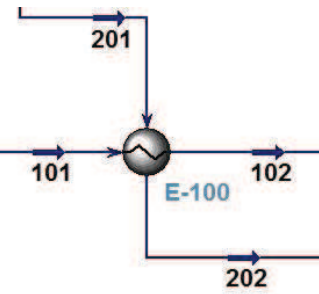
The screenshot shows the 'Worksheet' tab in the Aspen HYSYS software interface. The 'Worksheet' tab is selected, and the 'Properties' sub-tab is active. A list of properties is displayed in a table format. The table has two columns: 'Name' and 'Value'. The properties listed are:

Name	Value
Molecular Weight	
Molar Density [kgmole/m3]	
Mass Density [kg/m3]	
Act. Volume Flow [m3/h]	
Mass Enthalpy [kJ/kg]	
Mass Entropy [kJ/kg-C]	
Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	
Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	
LHV Molar Basis (Std) [kJ/kgmole]	
HHV Molar Basis (Std) [kJ/kgmole]	
HHV Mass Basis (Std) [kJ/kg]	
CO2 Loading	
CO2 Apparent Mole Conc. [kgmole/m3]	
CO2 Apparent Wt. Conc. [kgmol/kg]	
LHV Mass Basis (Std) [kJ/kg]	
Phase Fraction [Vol. Basis]	
Phase Fraction [Mass Basis]	
Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	
Mass Exergy [kJ/kg]	
Partial Pressure of CO2 [kPa]	
Cost Based on Flow [Cost/s]	
Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	

**Şekil 3.1:** Aspen HYSYS programı akıma ait özellikler ekran görüntüsü.

Aspen HYSYS programında, modelleme çalışmalarının başlangıcında giriş akımları belirlendikten sonra sistem ekipmanları seçilmektedir. Öncelikle ekipman seçilip, sonrasında bu ekipmana ait giriş çıkış akımları da belirlenebilir. Kullanıcı için farklı seçenekler mevcuttur. Çizelge 3.1’de ekipmanlarından bazıları gösterilmiştir.

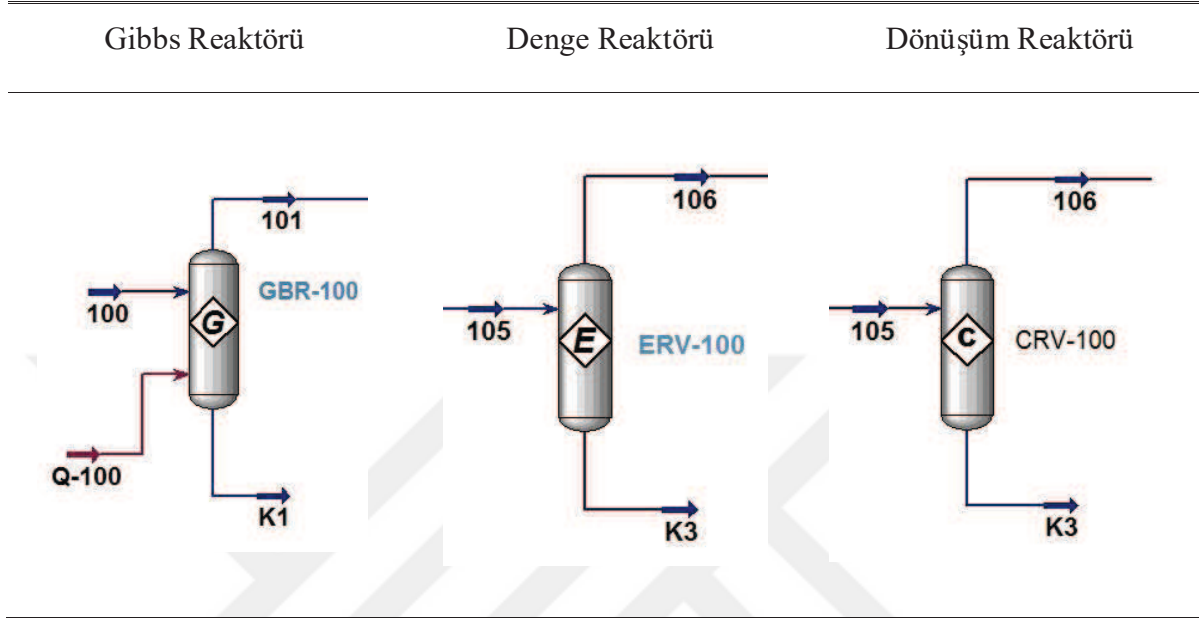
**Çizelge 3.1:** ASPEN HYSYS ekipman gösterimi.

Ekipman	ASPEN HYSYS Gösterim
Soğutucu	
Isıtıcı	
Pompa	
Kompresör	
Isı Değiştirici	

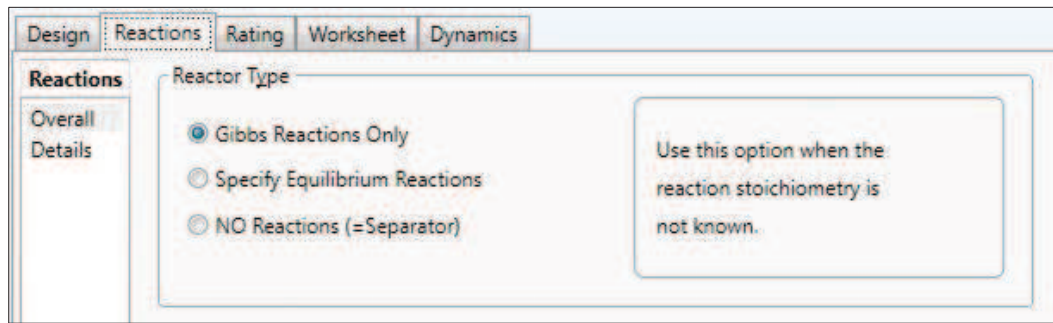
Dönüşüm ve denge reaktörleri gibi kimyasal proses üniteleri, ısı değiştiriciler, pompa ve kompresörler gibi yardımcı alt üniteler; termodinamik akışkan paketleri kullanılarak dinamik veya kararlı modlarda modellenilebilirler. Aspen HYSYS programında literatürde en çok kullanılan reaktörler;

- Dönüşüm reaktörü,
- Denge reaktörü,
- Gibbs reaktörüdür (Çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2:** ASPEN HYSYS programı reaktör çeşitleri.



Denge ve Gibbs reaktörleri aynı işlevi görmekle birlikte, Denge reaktörüne proses için uygun reaksiyon setleri girildiğinde, bu reaksiyonlara göre oluşan ürünler değişmektedir. Gibbs Reaktörü, gerçekleştirilecek proses için basınç ve sıcaklığın bilindiği fakat reaksiyon stokiyometrisinin bilinmediği durumlarda kullanılmaktadır (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2:** Gibbs reaktör özelliği seçim ekran görüntüsü.

Bassyouni ve diğ. (2014), çalışmalarında hurma ağacı atıklarının gazlaştırılmasının ASPEN HYSYS programı ile simülasyonunu incelemişlerdir. Geliştirilen bu model ile sentez gazı bileşimi ve gazlaştırıcının optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Biyokütle, ASPEN HYSYS içinde katı bir bileşen şeklinde varsayılarak tanımlanmıştır. Aşağı akışlı gazlaştırıcıda hidrodinamik özelliklerine göre çeşitli reaksiyon bölgelerinde altı reaktör seti modellenmiştir. Piroliz bölgesindeki biyokütle bozunması, dönüşüm reaktörü ile, yanma bölgesinde çar ve uçucuların yanması sırasıyla Denge ve Gibbs reaktörü ile, gazlaştırma bölgesi de Gibbs ve denge reaktörü ile modellenmiştir. Simülasyonun sonuçları, laboratuvar ölçekli bir gazlaştırıcı üzerinde yapılan parametrik çalışmanın deneysel sonuçlarına göre doğrulanmıştır. Sıcaklık arttıkça (konsantrasyon, molar fraksiyon ve kısmi basınç) sentez gazı oranı arttığı ve ürün gazlarındaki CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ün sıcaklık arttıkça azaldığı ifade edilmiştir. 800 ° C'de çıkış gazı dengeli bir molar bileşime (H<sub>2</sub>=% 56.27, CO=% 21.71, CO<sub>2</sub>=% 18.24, CH<sub>4</sub>=% 3.78) ulaştığı; artan buhar-biyokütle oranı ve shift reaksiyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'nini arttığı görülmüştür. Sunny ve diğ. (2016), bir amonyak fabrikasında amonyak üretiminde ham madde olarak nafta yerine yeniden gazlaştırılmış doğal gazın (R-LNG) kullanılarak sentez gazı üretimi yapıldığı çalışmalarında Aspen HYSYS programı ile kararlı bir durum simülasyonu geliştirmişlerdir. Tasarlanan tesis için en iyi çalışma koşulları belirlenerek, dönüşüm enerji tüketimi açısından değerlendirilmiştir. Nafta kullanıldığı durumda enerji tüketimi 0,2088 Gcal/saat iken R-LNG kullanıldığı durumda bu değer 0,1905 Gcal/ saat olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışma sonunda hammadde değişimi ile buhar/karbon oranının azalmadığı böylece CO<sub>2</sub> emisyonunun azaldığı, 0.0183 Gcal/saat'lik bir enerji kazanımının sağlandığı, daha temiz ve ucuz hammadde kullanıldığı ifade edilmiştir. Ersöz ve diğ. (2006), Buhar reformasyonu (SREF), kısmi oksidasyon (POX) ve ototermal reformasyon (ATR) gibi üç farklı ana reform teknolojisinin kullanıldığı 100 kW PEM yakıt hücresi sistemleri için Aspen HYSYS programında simülasyon çalışması yapmışlardır. Doğal gaz, benzin ve dizel olarak seçilen yakıtların dönüşümünde yakıt işleme, PEM yakıt hücresi ve yardımcı sistemlerin toplam yakıt hücresi sisteminin verimliliğine olan etkisi araştırılmaktadır. Yakıt hazırlama adımları proses adımları; ilgili katalizörler ve hidrokarbonlar tarafından belirlenen sınırlamalar dikkate alınarak seçilmiştir. Sonuç olarak yakıt özelliklerinin, yakıt işleme sistemi çalışma parametrelerinin ve PEM yakıt

hücresi özelliklerinin sistem verimliliğini etkilediği ortaya koyulmaktadır. Buhar reformu, araştırma için seçilen tüm yakıtlar için en verimli dönüşüm seçeneği olarak görülmüştür. Buhar reformasyonu yapılan doğal gazın yakıt hücresi sisteminde en yüksek verimliliği gösterdiği ifade edilmiştir.

Daha çok akaryakıt ve gaz, gaz işleme, rafine etme uygulamaları için optimize edilen ASPEN HYSYS'in yanı sıra ASPEN PLUS; ideal olmayan özelliklerin, elektrolitler, katılar, azeotroplar ve kimyasal reaksiyonlar içeren sistemlerin simülasyonu için geliştirilen bir kimyasal proses simülatörü olarak kullanılmaktadır. ASPEN PLUS, çok amaçlı olup, metanol sentezi, dolaylı kömür sıvılaştırma işlemleri, entegre kömür gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) enerji santralleri, atmosferik akışkan yataklı yanma işlemleri, kömür gazlaştırma gibi çeşitli süreçleri simüle etmek için kullanılır. Kullanıldığı proseslerden de görüldüğü üzere katı yakıtların modellenmesinde ASPEN HYSYS programından daha net sonuçlar alınabildiği söylenebilir. Nikoo ve Mahinpey (2014), ASPEN PLUS simülatörünü kullanarak atmosferik bir akışkan yataklı gazlaştırıcıda biyokütle gazlaştırması için reaksiyon kinetiği ve reaktör hidrodinamiğine dayanan kapsamlı bir proses modeli öne sürmüşlerdir. Deneysel değerler kullanılarak modelin doğrulanmasından sonra, reaktör sıcaklığı, eşdeğerlik oranı, buhar/ biyokütle oranı ve biyokütle parçacık boyutu etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, daha yüksek sıcaklığın gazlaştırma sürecini geliştirdiği, hidrojen üretimini ve karbon dönüşüm verimliliğini artırdığı; karbonmonoksit ve metanın azaldığı ifade edilmiştir. Ek olarak eşdeğerlik oranının artmasıyla karbondioksit üretimi ve karbon dönüşüm veriminin arttığı görülmüştür. Her ne kadar eşdeğerlik oranı arttığında hidrojen, karbon monoksit ve metan azalmış olsa da; buhar-biyokütle oranı arttıkça hidrojen ve karbonmonoksit üretiminin artmış olduğu ve karbondioksit ile karbon dönüşüm verimliliğinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Parçacıkların ortalama boyutunun, ürün gazlarının bileşimi üzerinde önemli bir etki göstermediği de ifade edilmiştir. Pala ve diğ. (2017), çalışmalarında Aspen Plus programı kullanarak; sentez gazı üretimi için biyokütle gazlaştırması simülasyon modeli geliştirmişlerdir. Simülasyonda gazlaştırıcı ajanı olarak buhar kullanılmış olup, geliştirilen modelde denge metodu kullanılarak Gibbs serbest enerji minimizasyonu temel alınmıştır. Çalışmada, sentez gazı içindeki gazlaştırıcı sıcaklığı, buhar/ biyokütle oranı ve dönüşüm reaksiyon sıcaklığının; H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> dönüşümleri ve H<sub>2</sub>/CO oranı üzerine

etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan modelleme ile sisteme beslenen farklı biyokütlelerin sentez gazı bileşimleri tespit edilmiştir. Daha düşük reaksiyon sıcaklığında çalışan bir gazlaştırıcıdan gelen deneysel verilerle modelin geçerliliği kontrol edilmiştir. Ancak metan oluşumu göz ardı edildiği için hidrojen miktarının olması gerekenden daha fazla çıktığı sonucuna ulaşılmıştır. Daha yüksek çalışma koşullarında, simülasyon modelinden öngörülen hidrojen içeriğinin deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği ifade edilmiştir. Gıda atıklarının buharla gazlaştırılmasından elde edilen ürün gazı, sentez gazı ayarı olmadan bir Fischer-Tropsch sentezine doğrudan beslenebilen 2.15' e yakın  $H_2 / CO$  mol oranına sahip bir bileşim ile sonuçlanırken, geri kalan besleme stokları ya WGS ya da RWGS tepkimelerinin bir sentez ayarı gerektirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Kaushal ve Tyagi (2017), katran ve katranın parçalanma kinetiğinin ASPEN PLUS programında detaylı bir şekilde modellendiği bu çalışmada biyokütlenin kabarcıklı akışkan yatakta gazlaştırılması matematiksel olarak modellenmiştir. Geliştirilen bu modelin çeşitli biyokütle ve gazlaştırıcı ajanlarının yani hava, oksijen, buhar ve karbondioksit veya bu gazların bir karışımı ile çalışmasına olanak sağladığı öne sürülmektedir. Sıcaklık, buhar/biyokütle oranı, eşdeğerlik oranı ve gazlaştırıcı performansı gibi parametreleri tahmin edebilmeyi sağlayan bu modelde, simülasyon sonuçları deney verileri ile karşılaştırılmıştır. Model tahminlerinin ölçülen değerlerle uyum içinde olmasına karşın, bazı hataların basitleştirilmiş yatak hidrodinamiği, sıvı karışımı ve kütle transferi gibi model kısıtlarından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Birçok proses modellemesinin yapıldığı bu programlarda, biyokütle gazlaştırma prosesi modelleme çalışmalarının birçoğu; sürecin değerlendirilmesi, geliştirilmesi ve optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilmiştir. Cohce ve diğ. (2011), palmiye ağacı kabuğundan hidrojen üretimi yapılacak olan, biyokütlenin gazlaştırma işlemini takiben buhar metan reformasyonu ve değişim reaksiyonlarının olduğu bir tesis önermişlerdir. Sistemin analizi Aspen Plus programı ile, Gibbs serbest enerji minimizasyonu yaklaşımı ve kimyasal denge dikkate alınarak yapılmıştır. Bu analiz ile enerji, ekserji ve soğuk gaz verimliliği değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda sistemin ekserji verimi, enerji verimliliğinden biraz daha düşük olduğu ve sistem ekipmanları arasından en yüksek ekserji tahribinin gazlaştırma ünitesinde gerçekleştiği ifade edilmiştir.



Değerlendirmeler sonucunda, bir enerji dönüşüm sisteminde biyokütle dönüşümünün daha kârlı ve verimli bir şekilde sağlanabilmesi için doğal gazın biyokütle ile birlikte kullanılması öngörülmüştür. Bu genel yaklaşımın aynı zamanda termokimyasal proseslerin ve diğer hidrojen üretim proseslerinin entegrasyonu yoluyla da potansiyel faydalar sağlayacağı öne sürülmüştür. Sonuçların, hidrojen üretiminin ve ilgili proseslerin tasarımı, optimizasyonu ve geliştirilmesi için yararlı olacağı ifade edilmiştir. Beheshti ve diğ. (2015), sentez gazından H<sub>2</sub> üretimi için; biyokütlenin hava-buhar gazlaştırıcı ajanları ile kabarcıklı akışkan yatakta gazlaştırılmasını inceleyerek Aspen Plus programında detaylı bir proses modeli geliştirmişlerdir. Çalışmada Aspen Plus ile yapılan simülasyon çalışması FORTRAN programı ile kontrol edilerek, gazlaştırma sıcaklığı, buhar/ biyokütle oranı, denge oranı ve biyokütle parçacık boyutu gibi kritik parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda yüksek sıcaklığın hidrojen ve sentez gazı kalitesi için etkili bir parametre olduğu, denge oranının ise sistemi etkileyen en önemli parametre olduğu öne sürülmüştür. Yüksek denge oranının; yüksek karbon dönüşümü, katran dönüşümü ve gaz üretimini sağlamanın yanı sıra gazın kalorifik değerini ve soğuk gaz verimini düşürdüğü, hidrojen üretiminde önemli rol oynayan buhar/ biyokütle oranının artmasıyla da hidrojen yüzdesinin arttığı, hidrojen verimliliğinin azaldığı ifade edilmiştir. Sistemde küçük boyutlu biyokütle partiküllerinin sentez gazı kalitesi ve hidrojen yüzdesini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Özellikle yakıt ve çeşitli ara ürünlerin üretiminde biyokütle gazlaştırmasının kullanıldığı çalışmalarda oldukça fazla biyokütle kaynağı kullanılmaktadır. Bu kaynakların bir kısmı ağaç kabuğu parçaları (Doherty ve diğ, 2013, Chapter: Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments), çam atığı gibi ağaç atıkları (Fremaux, 2015), yeşil atıklar denilen bahçe ve park atıkları (Begum, 2013), fındık kabukları (Karataş ve diğ, 2013), ceviz kabukları (Demirbaş, 2004), badem kabukları (Demirbaş, 2005), odun atıkları (Prins, 2006), pirinç atıkları (Mansaray, 1999) olup, bu kaynaklardan sentez gazı veya hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Bazı çalışmalarda ise aynı sistemde birden fazla biyokütle kaynağı kullanılarak gazlaştırma performansı ve gazlaştırma sonucu elde edilen sentez gazı miktarları değerlendirilmiştir. Ramzan ve diğ. (2011), Aspen PLUS programında, Gibbs serbest enerji minimizasyonu yaklaşımıyla, üç kademeli

olarak tasarlanan bir gazlaştırıcının ilk kademesinde biyokütlenin neminin giderilmesi, ikinci kademe de biyokütlenin elementel parçalanmasının gerçekleştiği, üçüncü kademe de gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleştiği bir sistem modellemiştir. Sıcaklık, eşdeğerlik oranı, biyokütle nem içeriği, oluşan gazın üst ısıl değeri, soğuk gaz verimliliği ve hidrojen üretiminin araştırıldığı çalışmada biyokütle olarak kentsel katı atıklar, gıda atıkları ve kümes hayvanları atıkları kullanılmıştır. Gazlaştırmada biyokütle olarak gıda atıkları kullanıldığında; soğuk gaz verimliliğinin, sentez gazındaki karbonmonoksitin ve hidrojenin daha yüksek çıktığı sonucuna ulaşmışlardır. Pala ve diğ. (2017), çalışmalarında çam talaşı, ağaç atıkları, katı evsel atıklar, gıda atıkları, bahçe ve park atıkları, kahve çekirdeği kabuklarını kullanarak Aspen PLUS programında gazlaştırma modellemesi yapmışlardır ve kullanılan tüm biyokütller için gazlaştırma sonucu oluşan sentez gazı bileşimini incelemiştir (Çizelge 3.3).

**Çizelge 3.3:** Çeşitli biyokütllerin gazlaştırılmasıyla oluşan sentez gazı bileşimi (Pala ve diğ, 2017).

Biyokütle	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Ağaç atıkları	55,71	0,07	0,08	40,76	3,31
Çam talaşı	57,09	0,07	0,07	39,19	3,36
Katı evsel atıklar	65,87	0,39	0,002	18,26	15,31
Gıda atıkları	64,39	1,29	0,04	30,22	3,99
Bahçe ve park atıkları	60,63	0,32	0,0019	21,18	17,79
Kahve çekirdeği kabukları	68,64	1,09	0,0003	11,29	18,88

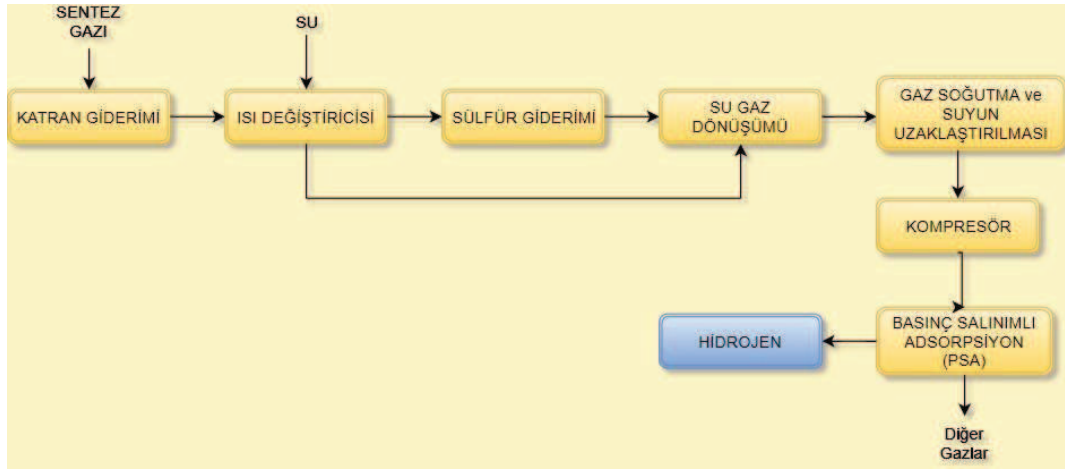
Modelleme programları sadece gazlaştırma, yakma gibi prosesleri tasarlamak için değil aynı zamanda hibrit sistemler gibi daha kompleks sistemleri de tasarlamak için kullanılmaktadır. Salemme ve diğ. (2014), proton değişimli membran yakıt hücresinden (PEM) hidrojen üretiminde güneş enerjisi destekli biyokütle enerjisinden yararlandıkları çalışmada Aspen Plus ticari simülasyon yazılımı kullanılarak kapsamlı bir simülasyon yapılmıştır ve güneş enerjisinin kullanıldığı ve kullanılmadığı durumda hidrojen üretim sisteminin enerji analizi yapılmıştır. Üç süreç incelenmiştir: i) gazlaştırma reaktörü ve bunun ardından geleneksel bir su gaz değişim reaktörü ve bir basınç salınımlı adsorber (CG); ii) Gazlaştırma reaktörünü takiben entegre bir membran su-gaz değişim reaktörü (MWGS); iii) Süperkritik gazlaştırma reaktörünü takiben iki flaş separatörü ve bir basınç salınımlı adsorber (SCG). Çalışma sonuçları, biyokütle nem içeriği ve sisteme entegre edilen güneş enerjisinin değişken miktarı

dikkate alınarak enerji ve ekserji verimliliği açısından değerlendirilmiştir. Rupesh vd. (2016), CO<sub>2</sub> yakalama sisteminin entegre olduğu gazlaştırma sistemini Aspen Plus programı ile modellemişlerdir. Gazlaştırmada biyokütle olarak talaş; gazlaştırıcı ajanı olarak hava ve buhar kullanılan bu yarı kararlı durum modelinde mevcut deneysel verilerin kullanıldığı; piroliz, katran kriting ve çar dönüşümü ünitelerini içerdiği ifade edilmektedir. Geliştirilen bu modelde yapılan tahminlerin doğruluğunun mevcut deney sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulanmış olduğu ve sistemin; gazlaştırmada CaO ilavesinin etkileri, gazlaştırma sıcaklığı, denge oranı, buhar/biyokütle oranı ve gazlaştırma verimi gibi anahtar işletim parametreleri aracılığıyla analiz edildiği ifade edilmiştir. Çalışmada % 31.17' lik maksimum H<sub>2</sub> mol fraksiyonunun, 900 K sıcaklıkta, denge oranı 0.25 'te ve buhar/biyokütle oranı ile soğurucu/biyokütle oranına eşit olduğunda elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

### **3.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyonu**

Biyokütleden hidrojen üretiminin modellenmesinde öncelikle biyokütle gazlaştırılır ve gazlaştırma sonucu sentez gazı üretilir. Sentez gazı üretiminin yanında katran ve toz partiküller de açığa çıkmaktadır. Katran dönüşümü, gazlaştırıcının ikinci kademesine (freeboard) yerleştirilen katalitik mum filtre ile tek kademe sağlanacak şekilde tasarlanmış fakat çalışmada gazlaştırıcı çıkışı elde edilen ham sentez gazı bileşimi, modellemenin giriş akımı olarak kullanıldığından, katran dönüşümü reaktörü gazlaştırıcının ikinci kademesi olarak modellenmiştir. Ürün gazı esas olarak H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, ve katran bileşiklerinden oluşmaktadır. Ana giriş akımı (gazlaştırıcı çıkışı), ham sentez gazının içindeki katran bileşenlerini dönüştürmek için katran giderim ünitesine gönderilir. Bu ünite için en uygun sıcaklık aralığı 750- 800°C' dir. Katranı giderilen ham sentez gazındaki istenmeyen bileşenler ve diğer safsızlıklar gaz temizleme ünitesinde temizlenir. Bu sırada katran dönüşümü ünitesi çıkış akımının sıcaklığı, su gaz dönüşüm reaktörünün giriş sıcaklığını korumak için bir ısı eşanjörü ile düşürülür. Isı değiştiricisinde gazı soğutmak için oda sıcaklığında su kullanılır. Daha sonra gazı soğutan su akımı ile temiz sentez gazı akımı, su gaz dönüşüm reaktöründe (WGS) uygun sıcaklıkta şartlandırılarak gazın bünyesindeki karbonmonoksit, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür. Bu aşama ile sentez gazı içindeki hidrojen miktarı artırılmış olur. Gaz soğutulmuş, şartlandırılan gazın içindeki

su uzaklaştırılır. Bu akım hidrojen açısından zengin gazı saflaştırmak için kompresörde sıkıştırılarak, basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesine beslenir ve hidrojen, gaz bileşiminden ayrıştırılır (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3:** Biyokütleden hidrojen üretimi akış şeması.

Bu çalışmada biyokütleden gazlaştırma yoluyla hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Bu sebeple gazlaştırma sisteminin seçimi ve tasarımı için öncelikle gazlaştırılacak biyokütle özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu kapsamda proses için istenen biyokütlenin hangi özelliklere sahip olması gerektiği değerlendirilerek çalışma için uygun biyokütller seçilmiştir.

### 3.1.1 Biyokütle Özellikleri

Proses için uygun biyokütlenin seçiminde dikkat edilmesi gereken ilk unsur, hammadde potansiyelidir. Rezervi yüksek, kolay bulunabilir ve işlenebilir olması; proseslerde kullanımı açısından oldukça önemlidir. Değerlendirilmesi gereken ikinci unsur ise ısıl değerdir. Biyokütlenin ısıl değeri enerji dönüşüm proseslerinde verimlilik açısından önem taşımaktadır.

Alt Isıl Değeri (LHV) yüksek olan biyokütle kaynakları daha düşük nem içeriğine sahip olduğundan proseslerde Alt Isıl Değeri yüksek olan yakıtlar öncelikli olarak tercih edilmelidir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer ana unsur, biyokütleden istenilen nihai ürüne; ısı, elektrik ve spesifik yakıtlara bağlı olan dönüşüm sürecidir. Bu prosesler verimi ve maliyeti bakımından çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Dönüşüm teknolojilerindeki birçok süreç yüksek enerji gereksinimine sahiptir ve özellikle gelişmiş teknolojiler, yüksek yatırım maliyetlerine sahiptir. Bu sebeple proseslerde

seçilecek biyokütle enerji ve ekonomi getirilerine uygun olmalıdır (Bocci,2014). Bir diğer unsur ise biyokütle yoğunluğudur. Seçilen biyokütlenin yoğunluğu nakliye ve depolamayı önemli ölçüde etkiler. Ayrıca, akışkan yataklı gazlaştırıcılarda yatak malzemesi ile yakıtın daha iyi bir karışım oluşturması için biyokütle yoğunluğunun yatak malzemesi ile yakın olması istenmektedir.

Biyokütle seçiminde değerlendirilmesi gereken diğer önemli unsur, gazlaştırıcıya beslenecek biyokütlenin boyutudur. Seçilen biyokütle kaynağı, eşit dağılımlı (uniform) boyut ve/ veya şekle getirilmelidir. Aynı zamanda gazlaştırma tipine bağlı olarak en verimli boyut ne ise o şekilde değerlendirilmelidir.

Biyokütle örneğinin elementel bileşimi (C, H, O, N, S, Cl) de değerlendirilmesi gereken önemli bir unsurdur. Lignoselülozik biyokütlenin kimyasal kompozisyonu (kuru ve külsüz temelde) katı evsel atık (MSW) ve kömür gibi diğer katı yakıtlara göre daha sabit bir değerlerdedir. Aynı zamanda biyokütlenin içindeki uçucu madde miktarı, kül ve sabit karbon hakkında bilgi veren kısa analizi de önemli bir kriterdir. Yüksek uçucu madde miktarı, düşük kül içeriğine sahip olan biyokütleler tercih edilmelidir.

Bununla birlikte katran içeriği biyokütle gazlaştırma teknolojilerinin ekonomik ve uygulanabilir olmasının önündeki önemli engellerden biridir. Kül bileşiminde yüksek Si, K, P içeriğine sahip yakıtlar, daha dikkatli olmayı gerektirir çünkü kül; topaklaşma, yapışma, birikme ve korozyon sorunlarını beraberinde getirir. Katran düşük sıcaklıklarda yoğunlaşır ve gazlaştırıcıdan sonra yer alan ünitelerde tıkanmalara sebep olabilir.

Sonuç olarak; yakıt üretimi için kullanılacak en uygun biyokütle örneği; kolay tedarik edilebilme ve belli bir potansiyele (ton/yıl) sahip olma, yüksek ısı değer, yüksek uçucu madde oranı, düşük kül içeriği, düşük nem, yüksek yığın yoğunluğu ve düşük kükürt içeriği gibi özelliklere sahip olmalıdır. Aynı zamanda yüksek verimli enerji dönüşümünü sağlayabilecek, çevresel olarak zararlı bileşeni bulunmayan veya diğer yakıtlara göre daha az olan, gelişmiş dönüşüm teknolojilerinde kullanılabilen kaynaklar seçilmelidir.

Biyokütle atıkları (orman atıkları hariç) kabuklar (çam, fındık, ceviz, badem vb.), budama atıkları (kayın, meşe, ladin, kavak, söğüt, üzüm, zeytin vb.) ve saman (buğday,

mısır, arpa, pirinç, çavdar vb.) olarak üç grupta toplanabilir. Bu farklı tipte biyokütlelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde kabukların gazlaştırma açısından diğer türlere göre daha uygun özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 3.4). Bu özelliklere göre kabuklar;

- Nem içeriği düşük olmakla birlikte dar aralıkta değişmekte (%11-14),
- Yüksek yoğunluğa sahip (300-500 kg/m<sup>3</sup>),
- Düşük kül içeriğine sahip (%1-2),
- Yüksek ısı değeri (18-20 MJ/kg kuru) gibi özelliklere sahiptir.

Budama atıkları ise daha geniş aralıklarda değişen özelliklere sahiptir fakat orman zengini ülkemiz rezervleri düşünüldüğünde, bu gibi proseslerde kullanılabilenliği görülmektedir (Bocci ve diğ., 2014).

**Çizelge 3.4:** Farklı biyokütlelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

	Kabuklar	Budama Atıkları	Samanlar
Nem ( % Ağırlıkça)	11-14	7- 25	7- 12
Yığın Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	300-500	200- 300	20- 140
Kül (% Ağırlıkça)	1- 2	0,5- 4	5- 15
Uçucu Madde (%Ağırlıkça)	74- 78	70- 85	67- 76
Sabit Karbon (% Ağırlıkça)	20- 25	12- 20	16- 18
C (%)	48- 51	45- 49	41- 47
H (%)	6	5- 6	5- 6
N (%)	0,2- 0,5	0,1- 0,8	0,3- 6
O (%)	41- 45	36- 44	36- 44
Cl (%)	0,02- 0,03	0,01- 0,08	0,03- 0,4
S (%)	0,01- 0,03	0,01- 0,08	0,04- 0,2
LHV (MJ/ kg <sub>kuru</sub> )	18- 20	16- 18	15- 18

Bir diğer biyokütle çeşidi olan odunsu biyokütleler, elektrik üretmek, biyoyakıt üretmek; yapışkanlar, çözücüler, plastikler, mürekkepler ve yağlayıcılar gibi biyokimyasal işlemleri yapmak için kullanılabilir. Yükselen yakıt maliyetleri, enerji arzı konusundaki belirsizlikler, dış enerji kaynaklarına bağımlılık ve küresel iklim değişikliği ve hava kalitesi ile ilgili endişeler, odunsu biyokütle gibi yenilenebilir doğal enerji alternatiflerini daha çekici hale getirmektedir. Ülkemizde odunsu biyokütlenin kullanımını artırılarak, fosil yakıtlara olan bağımlılık ile orman yangın riski azaltılabilir, sera gazı emisyonları dengelenebilir, düşmekte olan hamur odunu (kağıt yapmaya elverişli odun) pazarları hafifletilebilir, kırsal ekonomiler geliştirilebilir ve orman sağlığı ile sürdürülebilirliği iyileştirebilir (Toklu, 2017).

Samanlar sadece geniş aralıklarda değişen karakteristiğe sahip olmakla kalmayıp yüksek kül içerikleri ve küllerinin yüksek alkali içeriği sebebiyle kül ergime sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı gazlaştırma reaktörü içinde topaklaşarak tıkanıklıklara sebep olma riski taşımaktadır. Fakat teknoloji ile birlikte gelişen sistemlerle bu sorunun da aşılması, daha verimli sistemlerin tasarlanması beklenmektedir. Saman atıkları içinde bulunan mısırın, OECD 2016 yılı verilerine göre; tüm OECD ülkelerinin ortalama üretimi hektar başına 9,1 ton olmakla birlikte Türkiye’de bu üretim miktarının 10,1 ton olduğu görülmektedir. Bu üretim ile Türkiye, yıllık ortalama üretimi geçerek OECD ülkeleri arasında dördüncü sırayı almaktadır. Bu verilerden de görüldüğü üzere, mısır atıkları ülkemizde kullanılabilir bir potansiyele sahiptir (Çizelge 3.5).

Lignoselülozik biyokütle çeşitleri, karbon, hidrojen ve oksijen içeriği bakımından hemen hemen aynı içeriğe sahiptir (%41-51 C, %5-6 H ve %36-44 O). N, Cl, S içerikleri düşük bir aralıktadır ve biyokütle kaynağının tipine ve yetiştiği bölgeye göre (toprak, gübre, vb.) farklılık gösterebilmektedir (Bocci ve diğ, 2014).

**Çizelge 3.5:** Ülkelere ait yıllık mısır üretim miktarı (OECD, 2016).

	Yıllık Mısır Üretimi (Ton/ Hektar)
Şili	11,3
Amerika Birleşik Devletleri	11
Yeni Zelanda	11
Türkiye	10,1
OECD Ülkeleri Ortalama	9,1

Proses için seçilecek biyokütle örneklerine karar verilirken yeterli rezerve sahip, kolay işleme, ısı değeri, kükürt oranı, kül yumuşama sıcaklığı, kül ve uçucu madde miktarları istenen aralıklardaki örneklerin analiz sonuçları dikkate alınarak (Çizelge 3.6);

- Kabuk olarak; fındık ve badem kabuğu,
- Budama atıkları olarak ağaç atığı,
- Saman atıkları olarak mısır atığı seçilmiştir.

**Çizelge 3.6:** Seçilen biyokütlelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	Fındık Kabuğu (Karataş ve diğ, 2013)	Badem Kabuğu (Rapagna ve diğ, 2014)	Mısır Atıkları (Zhang ve diğ, 2016)	Ağaç atıkları (Pala ve diğ, 2017)
Karbon	55,48	47,90	49,40	50,08
Hidrojen	4,92	6	5,60	6,70
Nitrojen	0,42	1,1	0,6	0,16
Sülfür	0,13	0,06	0,1	0,20
Oksijen	36,45	41,70	42,50	42,51
Uçucu Madde İçeriği	70,27	76	84	81,81
Kül	2,61	3,29	5,10	0,36
Sabit Karbon	27,12	20,71	10,90	17,83
HHV (kJ/kg)	19912	18000	17885	19741
LHV (kJ/kg)	19661	17696	17599	19398

### 3.2 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyon Kabulleri

Çalışmada seçilen biyokütle kaynağının gazlaştırılmasıyla oluşan ham sentez gazının bileşimi literatürdeki makalelerden alınmış olup, belirlenen ham sentez gazı bileşimi, modellemenin girdisi olarak kabul edilmiştir. Katran dönüşümü sonrası modellemeye, su- gaz dönüşüm reaktörü ve basınç salınımlı adsorbsiyon gibi hidrojen üretimini artıran üniteler entegre edilmiştir. Önerilen modelde; gazlaştırıcı, katran dönüşümü ve su gaz dönüşümü reaktörü gibi tüm ünitelerinin çalışma prensibi Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntemde reaktörlerin denge koşullarında çalıştığı kabul edilmektedir. Biyokütleden hidrojen üretimi modelleme çalışmasında bazı kabuller yapılmıştır:

- Sistemin kararlı hal koşullarında çalıştığı değerlendirilmiştir.
- Modellemede kullanılan tüm reaktörlerdeki sıcaklık ve basınç sabit olarak alınmıştır.
- Katran dönüşümü Gibbs reaktörü ile modellenmiştir ve izotermal koşullarda çalıştığı değerlendirilmiştir.
- Katran dönüşümü reaktörü “gazlaştırıcının ikinci kademesini” ifade etmektedir.
- Gibbs reaktöründe gerçekleşen tüm reaksiyonlar dengeye ulaşmıştır.



- Gazlaştırma sonrası elde edilen ham sentez gazı bileşimi  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$  ve katran bileşimi içermektedir. Bu gaz bileşimleri literatürden alınmıştır ve her sisteme saatte 15 kg ham sentez gazı beslenmiştir.
- Su gaz dönüşümü (WGS) Denge reaktörü ile modellenmiştir. Bu reaktör adyabatik koşullarda ve termodinamik olarak dengede çalışmaktadır.
- Akışkan paketi olarak proses için en uygun olan Peng-Robinson hal denklemi seçilmiştir.
- Katran bileşimi, %100 benzen ( $C_6H_6$ ) olarak kabul edilmiştir.

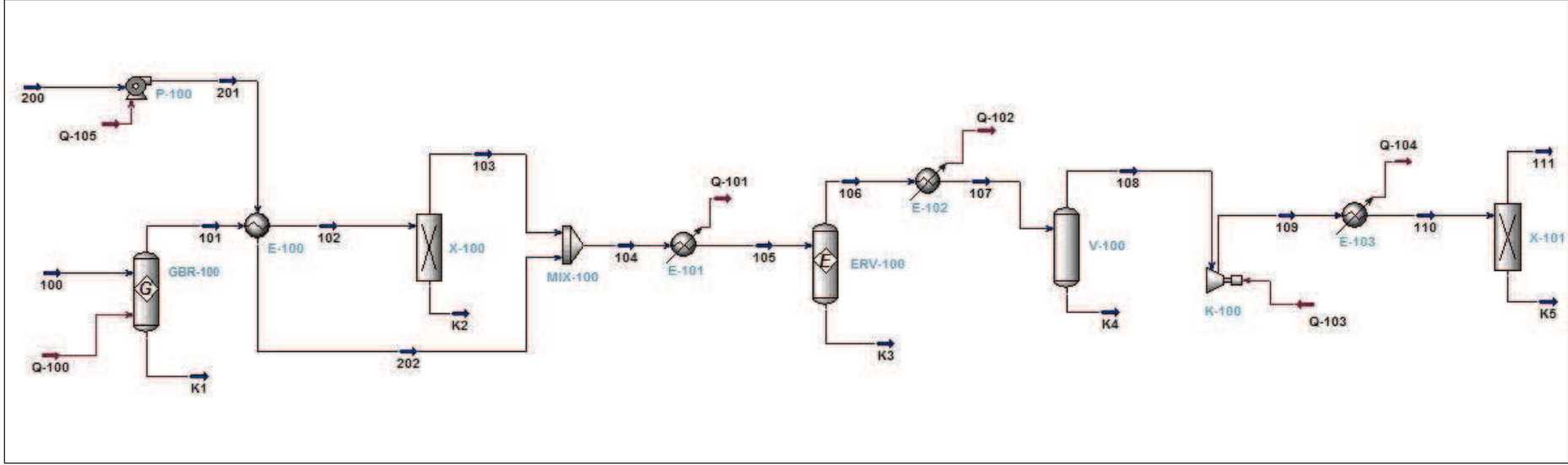
### 3.3 Fındık Kabuğu Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi

Katran dönüşümü ünitesine beslenen ham sentez gazı, literatürden alınmıştır (Karataş ve diğ, 2013). Beslenen sentez gazı içeriği Çizelge 3.7’de verilmiştir. Sentez gazı, 750 °C sıcaklık ve 120 kPa basınçta katran dönüşümü ünitesine beslenir. Katrandan arındırılan sentez gazında bulunan diğer safsızlıklar gaz temizleme ünitesinde temizlenmektedir. Bir ısı değıştiricisi yardımıyla su ile soğutulan gaz ve sıcaklığı artan su karıştıricı ünitesinde birleştirilerek tek bir akım haline gelir. Su gaz dönüşüm Reaktörünün çalışma koşullarının bozulmaması için soğutucu kullanılarak giriş akımı 200°C’ye düşürülür. Soğutulan akım su gaz dönüşüm reaktörüne (WGS) beslenir. 115 kPa basınçta ve yaklaşık 400°C sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu akımda, gaz hidrojen zenginleşir. Bu aşamada gaz şartlandırılarak bünyesindeki karbonmonoksit, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür. Sonrasında gazın içindeki suyun uzaklaştırılabilmesi için tekrar soğutucu yardımıyla 4°C’ye soğutulur ve ayırıcı ile içindeki su miktarı ayrıştırılır. Hidrojen zengin ve suyu ayrıştırılan bu gaz kompresörde basınçlandırılır. Bu aşamada basınç değeri 1200 kPa ve yaklaşık 360°C sıcaklıkta olan gaz, soğutucu yardımıyla 50°C’ye soğutularak hidrojenin gaz bileşiminden ayrılması için basınç salınımlı adsorpsiyon ünitesine gönderilir. Hidrojen, gaz bileşiminden ayrılır ve diğer akımda  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve  $N_2$  gibi diğer gaz bileşenlerinin olduğu bir gaz bileşimi elde edilir (atık gaz).

**Çizelge 3.7:** Fındık kabuğu simülasyonu sentez gazı içeriği.

Bileşenler	Yüzde İçerik (%)
H <sub>2</sub>	47,80
N <sub>2</sub>	2,40
CH <sub>4</sub>	3,51
CO	38,52
CO <sub>2</sub>	7,63
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,08
H <sub>2</sub> S	0,06
Toplam	1

Seçilen dört biyokütleden de hidrojen üretimi aynı simülasyon üzerinde modellenmiş olup akış şeması Şekil 3.4'te, simülasyonda kullanılan reaktör tanımları ise Çizelge 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.4: Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu.

Çizelge 3.8 : Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu kullanılan reaktörlerin tanımı.

Reaktör Adı	Reaktör Tanımı	Reaktör Adı	Reaktör Tanımı	Reaktör Adı	Reaktör Tanımı
GBR-100	Gazlaştırıcı İkinci Kademe (Katran Dönüşümü)	X-100	Sülfür Giderimi	E-101	Soğutucu 1
E-100	Isı değiştirici	MIX-100	Karıştışıcı	E-102	Soğutucu 2
X-101	Basınç Salımlı Adsorpsiyon (PSA)	ERV-100	Denge Reaktörü	E-103	Soğutucu 3
V-100	Ayırıcı	K-100	Kompresör		

### 3.4 Badem Kabuğu Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi

Katran dönüşümü ünitesine beslenen ham sentez gazı, literatürden alınmıştır (Rapagna ve diğ., 2014). Beslenen sentez gazı içeriği Çizelge 3.9’da verilmiştir. Sentez gazı, 750°C sıcaklık ve 120 kPa basınçta katran dönüşümü ünitesine beslenir. Katrandan arındırılan sentez gazında bulunan diğer safsızlıklar gaz temizleme ünitesinde temizlenmektedir. Bir ısı değiştiricisi yardımıyla su ile soğutulan gaz ve sıcaklığı artan su karıştırıcı ünitesinde birleştirilerek tek bir akım haline gelir. Su Gaz Dönüşüm Reaktörünün çalışma koşullarının bozulmaması için soğutucu kullanılarak giriş akımı 240°C’ye düşürülür. Soğutulan akım su gaz dönüşüm reaktörüne (WGS) beslenir. 115 kPa basınçta ve yaklaşık 400°C sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu akımda, gaz hidrojen zenginleşir. Bu aşamada gaz şartlandırılarak bünyesindeki karbonmonoksit, hidrojen ve karbondioksit dönüştürülür. Sonrasında gazın içindeki suyun uzaklaştırılabilmesi için tekrar soğutucu yardımıyla 4°C’ye soğutulur ve ayırıcı ile içindeki su miktarı ayrıştırılır. Hidrojen zengin ve suyu ayrıştırılan bu gaz kompresörde basınçlandırılır. Bu aşamada basınç değeri 1200 kPa ve yaklaşık 365°C sıcaklıkta olan gaz, soğutucu yardımıyla 50°C’ye soğutularak hidrojenin gaz bileşiminden ayrılması için basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesine gönderilir. Hidrojen, gaz bileşiminden ayrılır ve diğer akımda CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gibi diğer gaz bileşenlerinin olduğu bir gaz bileşimi elde edilir (atık gaz).

**Çizelge 3.9:** Badem kabuğu simülasyonu sentez gazı içeriği.

Bileşenler	Yüzde İçerik (%)
H <sub>2</sub>	24,43
N <sub>2</sub>	49,83
CH <sub>4</sub>	3,74
CO	9,71
CO <sub>2</sub>	11,96
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,24
H <sub>2</sub> S	0,09
Toplam	1

### 3.5 Mısır Atıkları Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi

Katran dönüşümü ünitesine beslenen ham sentez gazı, literatürden alınmıştır (Zhang ve diğ, 2016). Beslenen sentez gazı içeriği Çizelge 3.10'da verilmiştir. Sentez gazı, 750°C sıcaklık ve 120 kPa basınçta katran dönüşümü ünitesine beslenir. Katrandan arındırılan sentez gazında bulunan diğer safsızlıklar gaz temizleme ünitesinde temizlenmektedir. Bir ısı değiştiricisi yardımıyla su ile soğutulan gaz ve sıcaklığı artan su karıştırıcı ünitesinde birleştirilerek tek bir akım haline gelir. Su gaz dönüşüm reaktörünün çalışma koşullarının bozulmaması için soğutucu reaktörü kullanılarak giriş akımı 200°C'ye düşürülür. 115 kPa basınçta ve yaklaşık 400°C sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu akımda, gaz hidrojen zenginleşir. Bu aşamada gaz şartlandırılarak bünyesindeki karbonmonoksit, hidrojen ve karbondioksit dönüştürülür. Sonrasında gazın içindeki suyun uzaklaştırılabilmesi için tekrar soğutucu reaktörü yardımıyla 4°C'ye soğutulur ve ayırıcı reaktörü ile içindeki su miktarı ayrıştırılır. Hidrojen zengin ve suyu ayrıştırılan bu gaz kompresörde basınçlandırılır. Bu aşamada basınç değeri 1200 kPa ve yaklaşık 360°C sıcaklıkta olan gaz, soğutucu yardımıyla 50°C'ye soğutularak hidrojenin gaz bileşiminden ayrılması için basınç salınlı adsorpsiyon ünitesine gönderilir. Hidrojen, gaz bileşiminden ayrılır ve diğer akımda CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gibi diğer gaz bileşenlerinin olduğu bir gaz bileşimi elde edilir (atık gaz).

**Çizelge 3.10:** Mısır atıkları simülasyonu sentez gazı içeriği.

Bileşenler	Yüzde İçerik (%)
H <sub>2</sub>	24,89
N <sub>2</sub>	49,79
CH <sub>4</sub>	4,24
CO	8,22
CO <sub>2</sub>	12,45
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,32
H <sub>2</sub> S	0,09
Toplam	1

### 3.6 Ağaç Atıkları Kullanılarak Hidrojen Üretiminin Modellenmesi

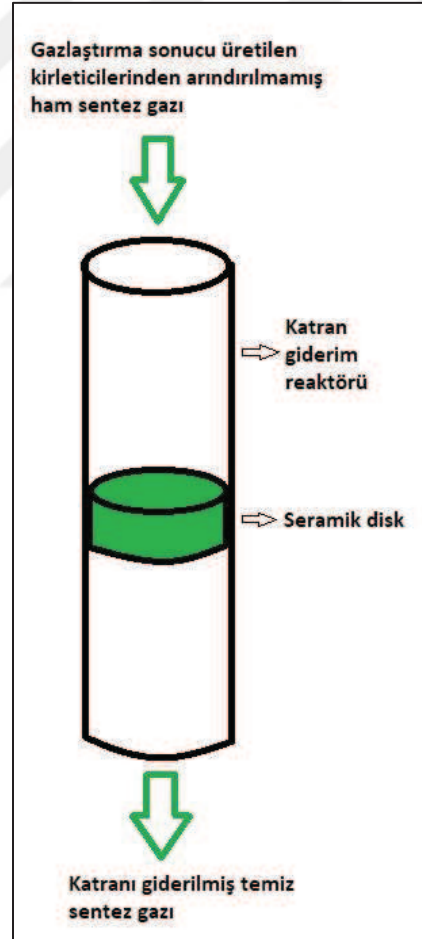
Katran dönüşümü ünitesine beslenen ham sentez gazı, literatürden alınmıştır (Pala ve diğ., 2017). Beslenen sentez gazı içeriği Çizelge 3.11 'de verilmiştir. Sentez gazı, 750 °C sıcaklık ve 120 kPa basınçta katran dönüşümü ünitesine beslenir. Katrandan arındırılan sentez gazında bulunan diğer safsızlıklar gaz temizleme ünitesinde temizlenmektedir. Bir ısı değiştiricisi yardımıyla su ile soğutulan gaz ve sıcaklığı artan su karıştırıcı ünitesinde birleştirilerek tek bir akım haline gelir. su gaz dönüşüm reaktörünün çalışma koşullarının bozulmaması için soğutucu kullanılarak giriş akımı 200°C'ye düşürülür. 115 kPa basınçta ve yaklaşık 400°C sıcaklıkta kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu akımda, gaz hidrojen zenginleşir. Bu aşamada gaz şartlandırılarak bünyesindeki karbonmonoksit, hidrojen ve karbondioksit dönüştürülür. Sonrasında gazın içindeki suyun uzaklaştırılabilmesi için tekrar soğutucu yardımıyla 4°C'ye soğutulur ve ayırıcı reaktörü ile içindeki su miktarı ayrıştırılır. Hidrojen zengin ve suyu ayrıştırılan bu gaz kompresörde basınçlandırılır. Bu aşamada basınç değeri 1200 kPa ve yaklaşık 360°C sıcaklıkta olan gaz, soğutucu yardımıyla 50°C'ye soğutularak hidrojenin gaz bileşiminden ayrılması için basınç salımlı adsorpsiyon ünitesine (PSA) gönderilir. Hidrojen, gaz bileşiminden ayrılır ve diğer akımda CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gibi diğer gaz bileşenlerinin olduğu bir gaz bileşimi elde edilir.

**Çizelge 3.11:** Ağaç atıkları sentez gazı içeriği.

Bileşenler	Yüzde içerik (%)
H <sub>2</sub>	55,71
N <sub>2</sub>	0,07
CH <sub>4</sub>	0,08
CO	40,69
CO <sub>2</sub>	3,31
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,07
H <sub>2</sub> S	0,07
Toplam	1

#### 4. KATRAN DÖNÜŞÜMÜ DENEY ÇALIŞMALARI ve ASPEN HYSYS ile MODELLENMESİ

Biyokütleden gazlaştırma yoluyla hidrojen üretimi prosesinde ürün gazı bünyesindeki katranın dönüşümü için bir katalizör geliştirilmiş; gazlaştırıcıda kullanabilmek üzere uygun seramik mum filtreler kullanılmıştır. Geliştirilen katalizör, ticari olarak temin edilen seramik mum filtrelerin üzerine belirlenen yöntemlerle emdirilmiştir ve böylece katalitik mum filtre üretilmiştir. Üretilen katalitik mum filtrenin katran dönüşümü ve sentez gazı üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.1: Katran dönüşümü basit deney düzeneği.

Katran dönüşümü ve seramik filtreye emdirilecek katalizör çalışmaları, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Laboratuvarı'nda mevcut olan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik filtrenin sentez gazı üzerindeki etkisinin incelendiği deney çalışmalarında, gazlaştırma sonrası elde edilen ham sentez gazı (model gaz) uygun sıcaklıkta reaktöre gönderilmiştir. Çeşitli katalizörlerin emdirildiği seramik filtre bu reaktörün içine yerleştirilmekte ve uygun koşullar sağlandığında sentez gazı reaktörün içinden geçirilmiştir. Sonrasında reaktörden çıkan gaz karışımı gaz kromatografisinde (GC) ölçülerek katran dönüşümünün ne kadar sağlandığı ve sentez gazının içeriği tespit edilmiştir (Şekil 4.1).

#### 4.1 Katalitik Filtre Hazırlama

Katalitik mum filtre hazırlanmasına yönelik gerçekleştirilen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir:

- ✓ Katalizörün katalitik görevini daha iyi yerine getirebilmesi için üzerinde dağılım gösterebileceği destek malzemesinin yüzey alanını artırmak amacıyla alt-destek tabakası ile kaplanır,
- ✓ Alt-destek tabakası ile kaplanmış olan filtreye katalizörün emdirilmesiyle katran dönüşümünün etkin bir şekilde yapılması sağlanır.

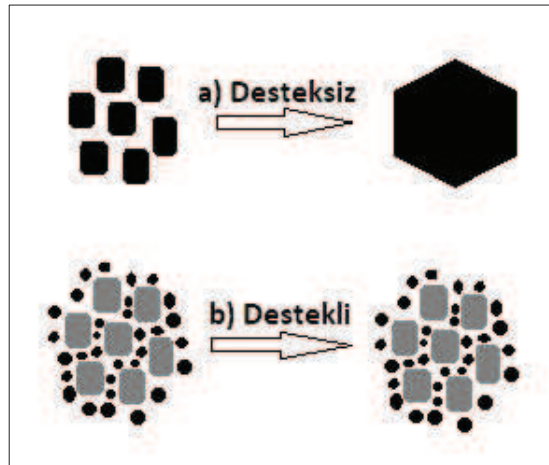
Proje kapsamında yüksek sıcaklıkta dönüşümü gerçekleştirebilecek ve gazlaştırma sistemiyle entegre olabilecek uygun seramik filtreler TÜBİTAK MAM grubumuzca araştırılmış ve çalışmalarda kullanılmak üzere farklı kimyasal/mekanik özelliklere sahip filtreler değerlendirilmiştir. Tezimiz için yapılan deneylerde 1000°C sıcaklıklara dayanıklı disk şeklindeki TENMAT marka seramik filtre kullanılmıştır. Bu filtre kalsiyum silikat fiber yapısına sahip olup, yoğunluğu 480 kg/m<sup>3</sup>'dür (Çizelge 4.1).



**Çizelge 4.1:** Deneyde kullanılan seramik filtre özellikleri.

Tenmat marka seramik filtre özellikleri	
Malzeme	Kalsiyum silikat fiber
Boyut	Çap: 28 mm Kalınlık: 10 mm
Yoğunluk	480 kg/m <sup>3</sup>
Filtrasyon Derecesi	< 1 µm
Maksimum Sıcaklık	1000°C

Katran dönüşümünde asıl reaksiyon boyutu çok küçük olan metalik aktif yüzeyler üzerinde gerçekleşir. Metalik yapılar, belirli sıcaklık üstünde gerçekleşen reaksiyon sırasında çeşitli olumsuz davranışlar sergileyebilirler. Metal (Ör: Ni) parçacıkları birbirine yapışarak yapıyı bozabilirler veya deaktive olabilirler. Bu nedenle sinterleşme eğilimi gösteren bu yapıların aktif alanını artırmak ve reaksiyon ortamında başka bir yapıya dönüşmesini önlemek amacıyla bir destek malzemesi üzerine kaplanması gerekmektedir. Destek malzemesi, katalizörün gözeneklilik, mekanik dayanım gibi fiziksel özelliklerini belirlediği için oldukça önemlidir. Metalik yapılar destek malzemesi üzerine kaplandığında, yapılar birbirinden uzaklaştırılarak homojen bir yapı elde edilmiş olmaktadır. Böylece herhangi bir sıcaklık ortamında veya gaz ortamında taneciklerin birbiriyle birleşerek sinterleşmesi engellenir ve reaksiyon sırasında aktif bileşen yapısının daha stabil kalması sağlanır (Şekil 4.2).

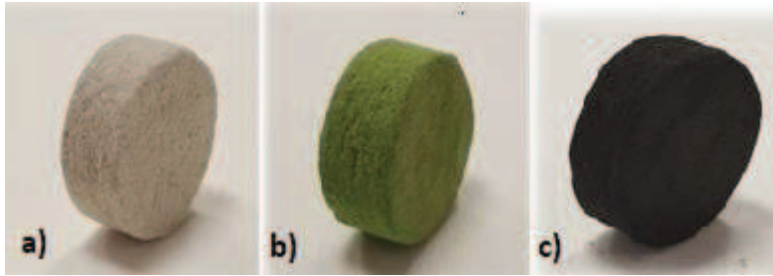


**Şekil 4.2:** Metalik yapının a) desteksiz b) destekli olarak kullanıldığı durum. Destek malzemelerinin kaplanmasında çeşitli uygulamalar mevcuttur. Bu uygulamalar kuru ve ıslak emdirme, kuvvetli elektrostatik adsorpsiyon, yığıdırma/ çöktürme, iyon

değişimi ve reaktif adsorpsiyondur. Bunların arasında en çok kullanılanlar, kuru ve ıslak emdirme ile çöktürme yöntemleridir.

Emdirme yöntemi, destek üzerinde katalitik aktivite görmek üzere tutunması istenen metalin bir tuzuna ait çözeltinin desteğin gözenek yapısına emdirilmesi prensibine dayanmaktadır. Islak emdirme yöntemi; kontrolün ve tekrarlanabilirliğin zor olduğu, disk yapısında büzüşme, deformasyon ve gözenek tıkanmasına neden olabilmektedir. Kuru emdirme işleminde desteğin gözenek hacmi kadar çözelti kullanılırken ıslak emdirme yönteminde çok daha fazla çözelti kullanılmaktadır. Aynı zamanda ıslak emdirme yöntemi, kuru emdirme yöntemine göre çok daha uzun sürmektedir. Çöktürme yöntemi; çözelti içerisindeki metal tuzunun, destek malzemesi üzerine, çöktürülmesi şeklinde uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması özel şartlar gerektirmekte ve büyük ölçekli sistemlerde oldukça zor olmaktadır. Bu çalışmada, kuru emdirme işlemi; az çözelti (gözenek hacmi kadar) kullanılması, performansının çöktürme yöntemine yakın olması ve kolay uygulanabilir olması gibi nedenlerden ötürü seçilmiştir. Böylece deneyde kullanılan seramik diskler “kuru emdirme yöntemi ile nikel bazlı reformlama katalizörü” ile kaplanmıştır.

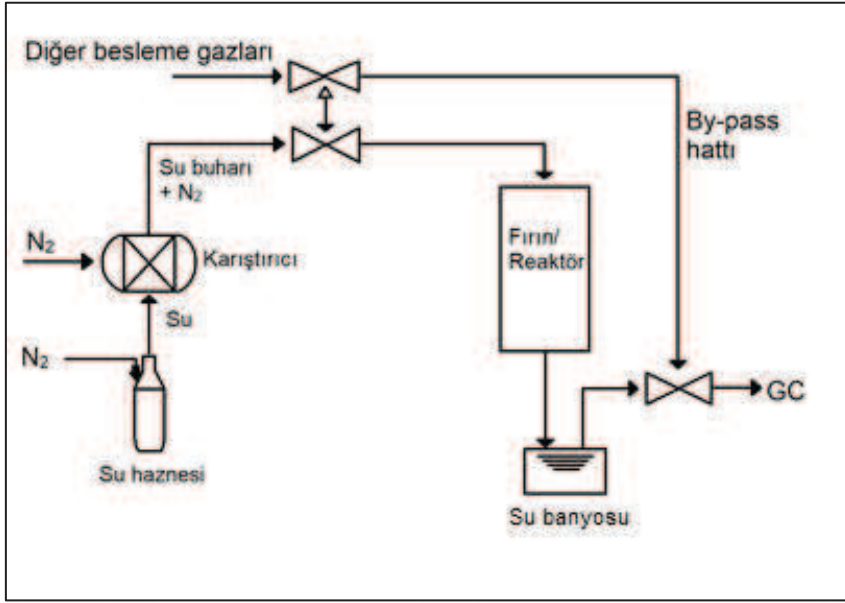
Kuru emdirme ile katalizör kaplama yönteminde öncelikle deneyde kullanılan seramik disk üzerine Ni metalinin tuzu olan  $NiNO_3$  (nikel nitrat) emdirilir. Emdirilen sulu çözelti, etüvde  $100^\circ C$ 'de geceden sabaha kadar kurutulduktan sonra kül fırınında  $450^\circ C$ 'de kalsine edilir. Bu aşamalar sonucunda  $NiNO_3$ 'ün yapıya bağlanması sağlanmış olur ve  $NiNO_3$  yapısı  $NiO$ ' e yükseltgenir (Şekil 4.3). Seramik disk sisteme yüklendikten sonra reaktörden  $500^\circ C$  sıcaklıkta 12 süre ile  $H_2$  ve  $N_2$  karışımı geçirilir. Bu aşama ile de  $NiO$ ' in metalik  $Ni$ ' e indirgenmesi gerçekleştirilmiş olmaktadır.



**Şekil 4.3:** a) Orijinal seramik disk filtre b) Katalizör emdirilmiş filtre  
c) Kalsine edilmiş filtre

## 4.2 Katalitik Seramik Filtrenin Aktivite Testleri

Katran dönüşümü deneylerinin yapılması için dikey tüp fırın kullanılmıştır (Şekil 4.5.a). Katran dönüşümü reaktörlerinin birine filtre sistemi entegre edilmektedir. Filtrenin entegre edildiği sistem ise SS310 gövdeden yapılmış tüp bir reaktör olup kafa bağlantısı flanşlıdır (Şekil 4.5.b). Bu iki reaktöre de istenilen gaz bileşimi yollanabilmekte olup, besleme gaz hattındaki vanalar yardımıyla iki reaktörden ayrı birbirinden bağımsız çalışabilmektedir (Şekil 4.6.a). Deneyde öncelikle sisteme bağlı reaktörlerden biri 200°C'ye ısıtılmakta ve belirlenen model gaz bileşimi kütleli akış ölçer (MFC) yardımıyla reaktöre gönderilmektedir. Reaktör içinden geçen gaz kompozisyonu GC'de ölçülmekte ve böylece giriş akımı belirlenmiş olmaktadır. Sonraki aşamada filtre sisteminin yerleştirildiği diğer reaktör, katalizörün aktive edilebilmesi için 500 °C 'ye ısıtılarak, reaktörden H<sub>2</sub>+ N<sub>2</sub> geçirilmektedir. Daha sonra filtrenin bulunduğu reaktör 750°C'ye getirilerek MFC ile belirlenen sentez gazı bileşimi reaktöre beslenmektedir. Reaktör sonrası çıkan gaz bileşimi bir hat ile GC' te gönderilmekte ve GC' de ölçülmektedir. Gazın benzen içeriği ise, reaktör çıkışına yerleştirilmiş olan 1°C' deki su banyosundaki 250 ml' lik üçlü gaz yıkama sisteminde tutulmaktadır (Şekil 4.6.b). Üç şişeden oluşan bu sistemde, ilk iki şişede yaklaşık 100 ml IPA (izo propil alkol) bulunmakta, son şişe ise boş olmaktadır. Katran toplanması işlemi tamamlandıktan sonra kalan benzeni de almak için şişeler IPA çözeltisi ile yıkanmakta ve toplanan çözelti ile yıkama çözeltisi birleştirilerek toplam sıvı miktarı tartılmaktadır. Bu sıvı özellikleri tabloda verilen ayrı bir GC' de analiz edilmektedir (Çizelge 4.2). 1 saatlik deney süresince GC' den alınan sonuçlar değerlendirilirken sonuçlar virgülden sonra iki basamağa indirgenerek kayıt edilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasından son üç sonucun ortalaması alınmıştır ve bu sonuç gaz bileşiminin gerçek değeri olarak kabul edilmiştir. Bu şekilde sistemin kararlı hal alması sağlanmıştır. Bu yöntemle, belirli süre içerisinde toplanan benzen miktarı bulunabilmekte ve bulunan miktarın süreye bölünmesi ile birlikte benzen debisinin hangi seviyeye düştüğü tespit edilebilmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Katalitik filtrenin aktivite testi şematik gösterimi.

GC’de doğru benzen değerini ölçebilmek için, kromogram alanı ile benzen konsantrasyonu arasındaki ilişkinin tespit edildiği kalibrasyon doğrusunun oluşturulması gerekmektedir. Kalibrasyon doğrusunu oluşturmak için öncelikle bileşimi öğrenilmek istenilen maddenin farklı konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiler GC yardımıyla ölçülür. Verilerin girileceği ve analiz edileceği yazılımda (MS Excel) bir koordinat düzlemi oluşturulur, GC’ den elde edilen alan değerleri koordinat düzleminin x eksenine yerleştirilir. Daha doğru sonuçlar alabilmek için hazırlanan çözeltiler GC’ de üç kez ölçülmüş, alan değeri olarak bu üç ölçümün ortalaması kullanılmıştır. Çözelti için belirlenen konsantrasyonlar y eksenine yerleştirilir. Yazılım üzerinde, x ve y eksenleri arasındaki korelasyonu tespit edebilmek için eğim çizgisi eklenir. Böylece, GC alanı ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi gösteren 1. dereceden bir denklem elde edilmiş olur. Böylece deneyler sonucunda benzen için GC’ den alınan alan değerleri kullanılarak konsantrasyon değerleri hesaplanabilir ve benzen dönüşümünün ne kadar gerçekleştiği değerlendirilebilir.

**Çizelge 4.2:** Katran bileşiklerinin analiz edildiği GC özellikleri.

Cihaz modeli	Agilent GC 6890
Dedektör Tipi	FID
Dedektör Sıcaklığı (°C)	400
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	380
Dağılım Oranı	Splitless T=0,75 min
Kolon Tipi	J&W Scientific Katalog 1134362
Kolon Boyutları	Kapiler, 60 m x 320mm x 1 µm
Taşıyıcı Gaz	Helyum



**Şekil 4.5:** a) Katran dönüşümü için kullanılan deney sisteminin görüntüsü  
b) Katalitik filtrenin içine yerleştirildiği tüp reaktör.



**Şekil 4.6:** a) Katran dönüşümü deney sistemi reaktör bağlantı hatları gösterimi  
b) Katran dönüşümü deney sisteminde su banyosu ünitesinin gösterimi.

#### 4.2.1 Deneysel Çalışma Verileri

Deney için dört adet biyokütle seçilmiştir. İlgili biyokütlelerin sentez gazı bileşenleri; mısır atıkları için Zhang ve diğ (2016), atık odun için Miccio ve diğ (2017), badem kabuğu atıkları için Rapagna ve diğ (2014) ve mobilya atıkları için Arena ve diğ (2010) çalışmalarından alınmıştır. Bu biyokütlelerin gazlaştırılması ile oluşan sentez gazı CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> gazlarından oluşmaktadır. Katran içeriği ise benzen kabul edilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katran dönüşümü için tasarlanan deney düzeneğinin kapasitesi değerlendirilmiş, sisteme dakikada 2 litre gaz gönderilmesi uygun bulunmuştur. Geçmişte yapılan çalışmalar ve deney sistemine uygun olması gerekçesiyle buhar/karbon oranı ile buhar/metan oranı 3 olarak seçilmiştir.

**Çizelge 4.3:** Katran dönüşümü çalışmasına ait deneysel veriler.

Biyokütle	CO (lt/dk)	CO <sub>2</sub> (lt/dk)	H <sub>2</sub> (lt/dk)	N <sub>2</sub> (lt/dk)	CH <sub>4</sub> (lt/dk)	H <sub>2</sub> O (lt/dk)	Benzen (lt/dk)	Katran (g C/Nm <sup>3</sup> )
Mısır Atıkları	0,17	0,25	0,5	1	0,09	17,7	1,3	10
Atık Odun	0,3	0,34	0,4	0,86	0,1	22,6	0,025	15
Badem Kabuğu Atıkları	0,2	0,24	0,49	1	0,08	15,1	1	7,92
Mobilya Atıkları	0,33	0,29	0,25	1,07	0,06	16,3	0,022	13

#### 4.3 Katran Dönüşümü için Yapılan Simülasyon Çalışması

Katran dönüşümü simülasyonu için dört biyokütle (atık odun, mobilya atıkları, mısır ve badem kabuğu) seçilmiştir. Bu biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla üretilen sentez gazı bileşenleri ve katran miktarı, katran dönüşümü simülasyonun giriş verileri olarak kabul edilmiştir (Çizelge 4.4).

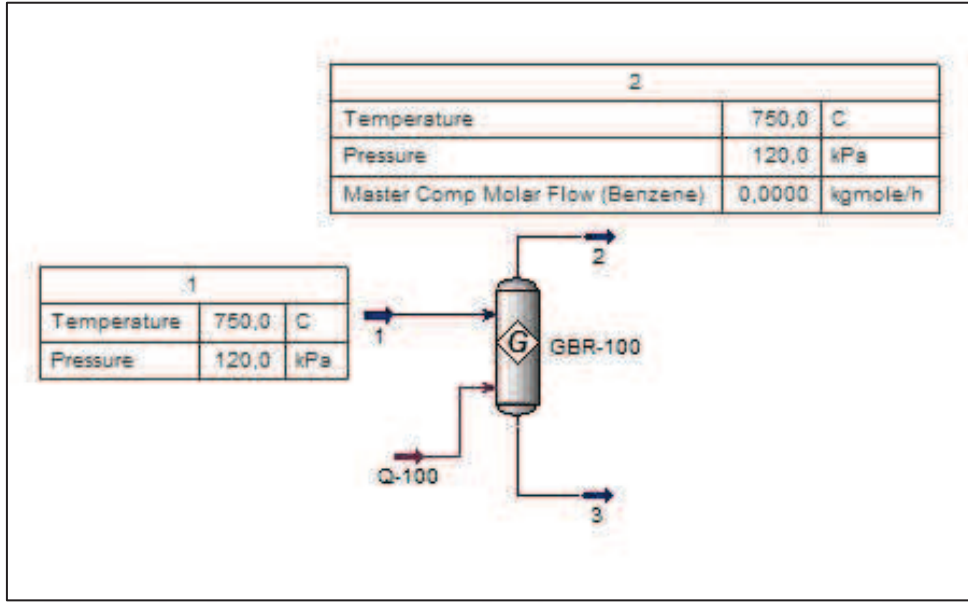
**Çizelge 4.4:** Simülasyonda kullanılan biyokütlelere ait sentez gazı verileri.

	Mısır (mol kesri)	Badem Kabuğu (mol kesri)	Odun Atığı (mol kesri)	Mobilya Atıkları (mol kesri)
CH <sub>4</sub>	0,0359	0,0324	0,0404	0,0268
H <sub>2</sub> O	0,1546	0,1352	0,1889	0,1416
CO	0,0695	0,0840	0,1211	0,1524
CO <sub>2</sub>	0,1054	0,1035	0,1373	0,1235
H <sub>2</sub>	0,2106	0,2114	0,1614	0,1032
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0027	0,0021	0,0038	0,0034
N <sub>2</sub>	0,4214	0,4313	0,3471	0,4490

Simülasyon için yapılan bazı kabuller;

- ✓ Herbir biyokütle aynı sıcaklık ve aynı basınçta simüle edilmiştir.
  - Basınç: 120 kPa
  - Sıcaklık: 750 °C
- ✓ Yapılan benzetimde katran dönüşümü Gibbs reaktörü ile modellenmiştir.
- ✓ Akış paketi olarak Peng-Robinson hal denklemi seçilmiştir.
- ✓ Gibbs reaktöründe tüm kimyasal reaksiyonların maksimum dengeye ulaştığı kabul edilmiştir.
- ✓ Reaktörde sıcaklık ve basınç homojen olarak kabul edilmiştir.
- ✓ Katran dönüşümü ünitesinin izotermal koşulda çalıştığı kabul edilmiştir.
- ✓ Gazlaştırma sonucu oluşan gaz H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve katran içermektedir.
- ✓ Katran içeriği benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) olarak tanımlanmıştır.
- ✓ Gazlaştırma sonrası üretilen sentez gazında karbon olmadığı kabul edilmiştir.

Simülasyonda, biyokütlenin gazlaştırılması sonucu elde edilen ham sentez gazı katran dönüşümü ünitesine gönderilmektedir ve katran dönüşümü gerçekleşmektedir. Gaz bileşiminin giriş ve çıkıştaki değerlerine göre katranın ne kadarının dönüştüğü tespit edilmiştir. Yapılan bu simülasyon sonunda katran dönüşümü ve gaz bileşenlerinin değişimi incelenmiş, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Katran dönüşümü simülasyonu ekran görüntüsü



## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada Aspen HYSYS yazılımı kullanılarak sentez gazı ve hidrojen üretimi için ilgili şartlarda biyokütleden gazlaştırma yoluyla hidrojen üretimi prosesine ait simülasyon modeli geliştirilmiştir. Yapılan bu modelleme ile kurulacak tesisin verimli ve ekonomik olarak çalışabilmesi için tasarım parametrelerinin belirlenmesi ve yapılan parametrik çalışmalar ile hidrojen üretiminin en üst düzeye çıkarılması için uygun işletme koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde öncelikle farklı biyokütlelerden hidrojen üretimi simülasyonlarının sonuçları yorumlanmıştır. Daha sonra katran dönüşümü deney sonuçları ve katran dönüşümü simülasyon sonuçları değerlendirilmiştir. Yapılan simülasyonlarda akıma ait özellikler, akım içeriği ve ekipman enerji analizleri EK A ve EK B’de verilmiştir.

### 5.1 Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyon Çalışmaları Sonuçları

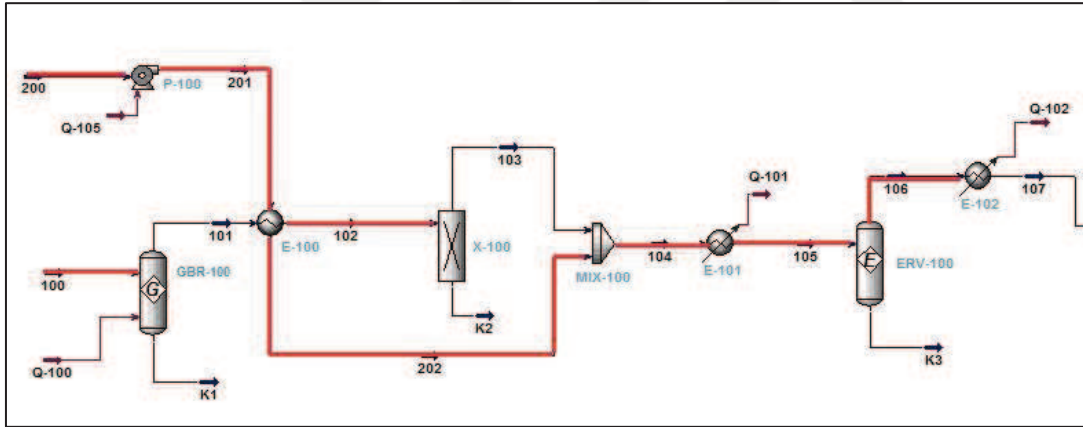
Yapılan modellemede, gazlaştırıcının ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığına ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına bağlı;

- ✓ Su gaz dönüşüm reaktörü çıkışı  $H_2/CO$  oranı ve yine aynı reaktör girişi Buhar/ $CO$  oranı,
- ✓ WGS reaktörü giriş sıcaklığı, WGS dönüşüm yüzdesi,
- ✓ Proses sonucu oluşan gaz bileşimi,
- ✓ Proses sonucu oluşan hidrojen miktarı incelenmiştir.

Ayrıca her modelleme için soğuk gaz verimi, sistemin hidrojen üretim hızı, üretilen hidrojen ve atık gazın enerji miktarları hesaplanmıştır. Modellemede kullanılan biyokütle kaynaklarının proses sonunda ürettikleri hidrojen miktarları değerlendirilmiştir.

### 5.1.1 Fındık Kabuğu Atıkları Simülasyon Sonuçları

Fındık kabuğundan hidrojen üretiminin yapıldığı simülasyonda, sisteme 750°C sıcaklıkta ve 120 kPa basınçta 15 kg/h sentez gazı beslenmiştir. Bu akım (100) fındık kabuğunun gazlaştırılmasıyla oluşan ham sentez gazını temsil etmektedir. Simülasyonda 200 numaralı akım, su gaz dönüşüm reaktöründe kullanılacak ve aynı zamanda katran dönüşümü sonrası sentez gazının soğutulması için kullanılan suyu temsil etmektedir. Yapılan modellemede, gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına (100) ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına (200) bağlı; su gaz dönüşüm reaktörü çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı (106) ve yine aynı reaktör girişi Buhar/CO oranı (105), su-gaz dönüşüm reaktörü etkinliği incelenmiştir. Aynı zamanda proses sonunda elde edilen sentez gazı bileşimi ve hidrojen miktarı değerlendirilmiştir. Yapılan parametrik çalışmalarda gazlaştırıcı (freeboard) sıcaklığının çalışma aralığı 750-900°C ve proste kullanılacak su miktarı 0,21 – 1 kmol/saat olarak belirlenmiştir. (Şekil 5.1).



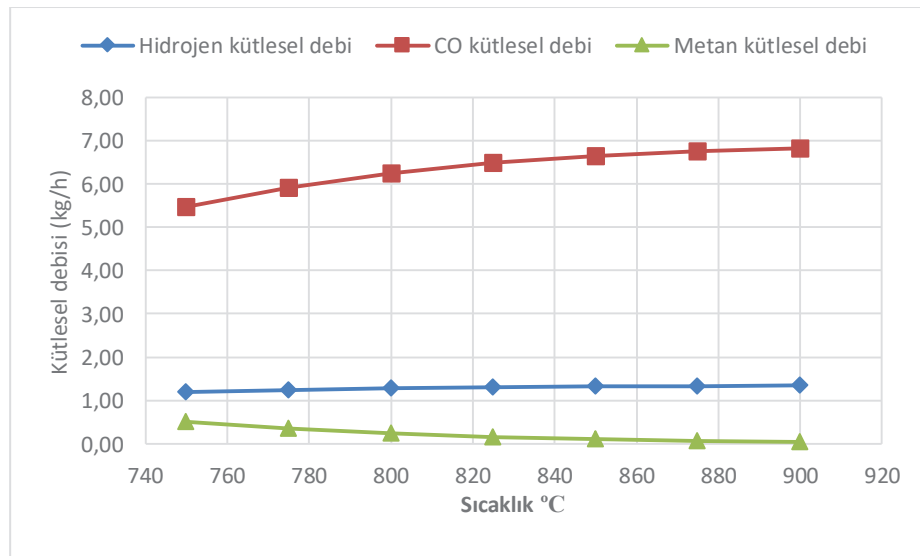
Şekil 5.1: Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonu parametrik çalışması.

Fındık kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu çalışma koşulları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Katran dönüşümü reaksiyonlarında metan parçalanıp karbonmonoksit ve hidrojen üretmektedir. Yapılan parametrik çalışmaların sonuçlarına göre gazlaştırıcının ikinci kademesi sıcaklığının artırılmasıyla, sentez gazı içindeki metan miktarının azaldığı, CO ve H<sub>2</sub> miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça metanın parçalanma oranı artmakta, buna bağlı olarak CO ve H<sub>2</sub> oluşumu da artmaktadır (Şekil 5.2). Yüksek sıcaklığın metan buhar dönüşümünde ve katran kreaking reaksiyonlarında daha elverişli koşullar sağladığı görülmüştür.

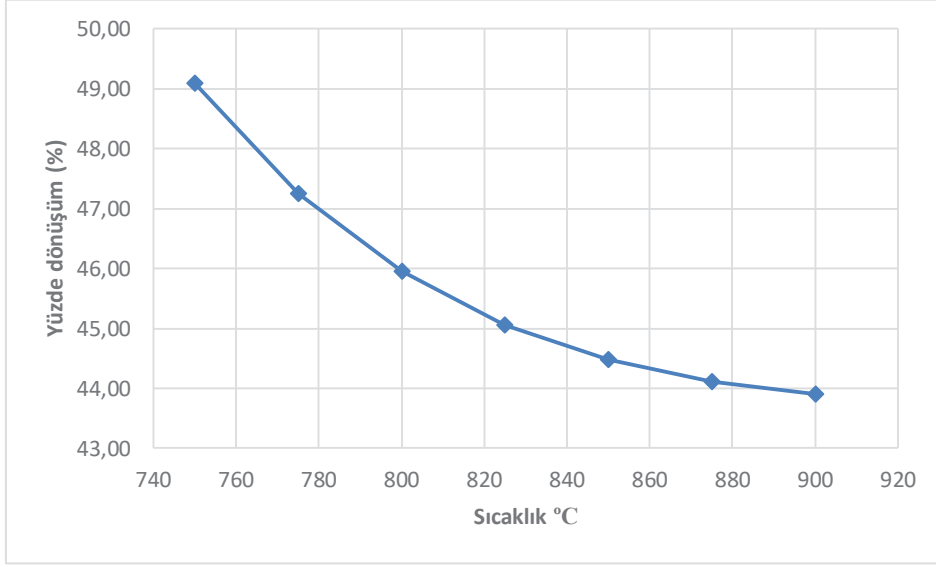
**Çizelge 5.1:** Fındık kabuğu simülasyonu çalışma koşulları.

Akım No	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar Akış (kg/h)
100	750	120	15
101	800	120	15
102	300	110	15
103	300	110	14,98
104	399	110	18,85
105	200	100	18,85
106	398,4	95	18,85
107	4	90	18,85
108	4	90	18,17
109	363,1	1200	18,17
110	51	1190	18,17
111	54,89	1190	1,221
200	25	100	3,873
201	25	110	3,873
202	784,9	110	3,873

Gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artmasıyla incelenen bir parametre de WGS çıkış sıcaklığı ve WGS dönüşüm yüzdesidir. Bu sıcaklığın artmasıyla WGS dönüşüm yüzdesi azalmaktadır (Şekil 5.3). Katran dönüşümü için uygun sıcaklık belirlenirken WGS giriş ve WGS çıkış sıcaklıkları belirleyici bir parametre olmaktadır. Çünkü 400 °C ‘den sonra WGS reaktöründeki katalizörlerin yapısı bozulmakta ve istenen verim alınamamaktadır. Bu simülasyonda 750- 900 °C sıcaklık değerlerinde WGS çıkış sıcaklığı 400 °C üzerine çıkmamıştır. Hatta yapılan parametrik çalışmalarda 1000°C sıcaklığa kadar çıkıldığında dahi WGS çıkış sıcaklığının 400 °C’ yi aşmadığı görülmüştür, fakat bu sıcaklık aralıklarında dönüşüm yüzdesi azalmaktadır.



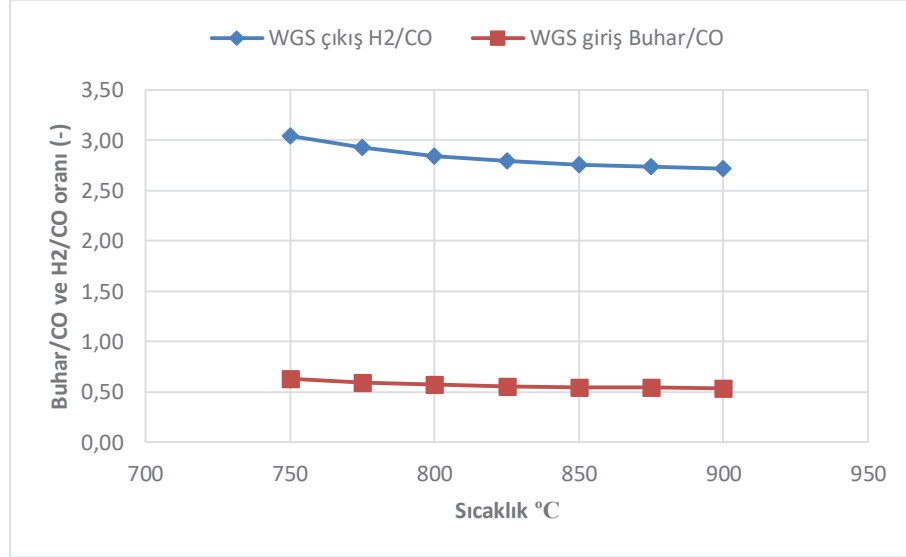
**Şekil 5.2:** Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı sentez gazı kütleli debisinin değişimi.



**Şekil 5.3:** Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi.

Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonunda önemli olan diğer parametre WGS giriş Buhar/CO oranı ve WGS çıkış  $H_2/CO$  oranıdır. Sıcaklık artışıyla bu iki oranın da azaldığı görülmektedir (Şekil 5.4). Sıcaklığın artışı ile sentez gazı içindeki karbonmonoksit ve hidrojen miktarında artış olmuştur, fakat karbonmonoksit miktarındaki artışın hidrojene göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın artışı ile sentez gazı bileşimindeki karbonmonoksitin artışı WGS girişi Buhar/CO ve WGS çıkışındaki  $H_2/CO$  oranını azaltmıştır. Bu sonuçlar Josuinkas ve ark. tarafından bildirilen verilerle tutarlıdır. Çalışmada Ni katalizörü kullanılarak benzen ve toluenin buharla reformasyonu araştırılmıştır ve küçük molar gaz konsantrasyonlarının reaksiyon sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini ifade etmişlerdir (Josuinkas ve diğ, 2014).



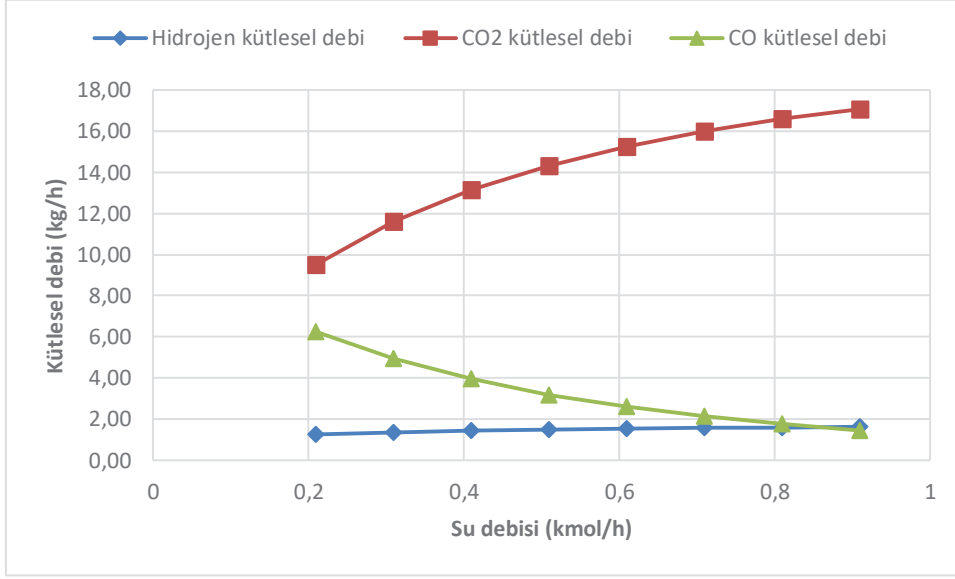
**Şekil 5.4:** Fındık kabuğu simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesinin sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H<sub>2</sub>/CO oranı değişimi.

Simülasyonda parametrik çalışmalar yapılarak hidrojen üretimi için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. 800 °C sıcaklık katran dönüşümü en uygun sıcaklık olarak belirlenmiş olup, bu sıcaklıkta WGS sıcaklığı 400, 63 °C'dir. WGS reaktöründe gaz şartlandırılarak hidrojen zengin hale getirilmektedir. Katran dönüşümü ve WGS reaktörlerinin çıkışındaki gaz içeriğine bakıldığında hidrojen miktarının 0,898 kg/h değerinden 1,285 kg/h değerine yükseldiği görülmektedir (Çizelge 5.2).

**Çizelge 5.2:** Fındık kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu sentez gazı debisi.

Sentez Gazı Bileşenleri	Katran Dönüşümü Reaktörü Sentez Gazı Çıkış Debisi (kg/h)	WGS Reaktörü Sentez Gazı Çıkış Debisi (kg/h)
H <sub>2</sub>	0,898	1,285
CO	11,669	6,295
CO <sub>2</sub>	1,096	9,540
CH <sub>4</sub>	0,261	0,261
N <sub>2</sub>	0,614	0,614
H <sub>2</sub> S	0,018	0

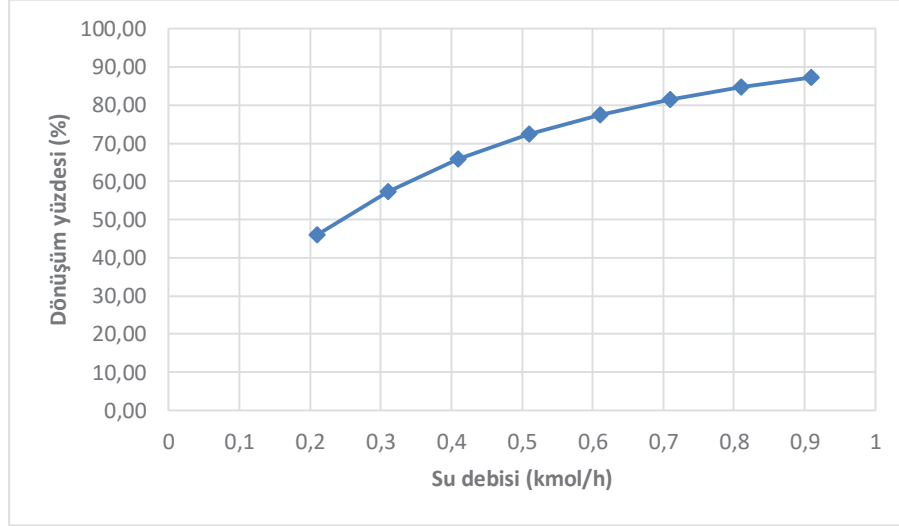
Yapılan diğer parametrik çalışma sonuçlarına göre sentez gazının şartlandırılması için gereken su miktarının artırılması ile WGS çıkışı sentez gazındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarının arttığı, CO miktarının ise azaldığı görülmektedir. WGS reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar ile CO su ile tepkimeye girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> üretmekte ve bu sebeple sentez gazı içindeki CO miktarı azalırken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaktadır (Şekil 5.5).



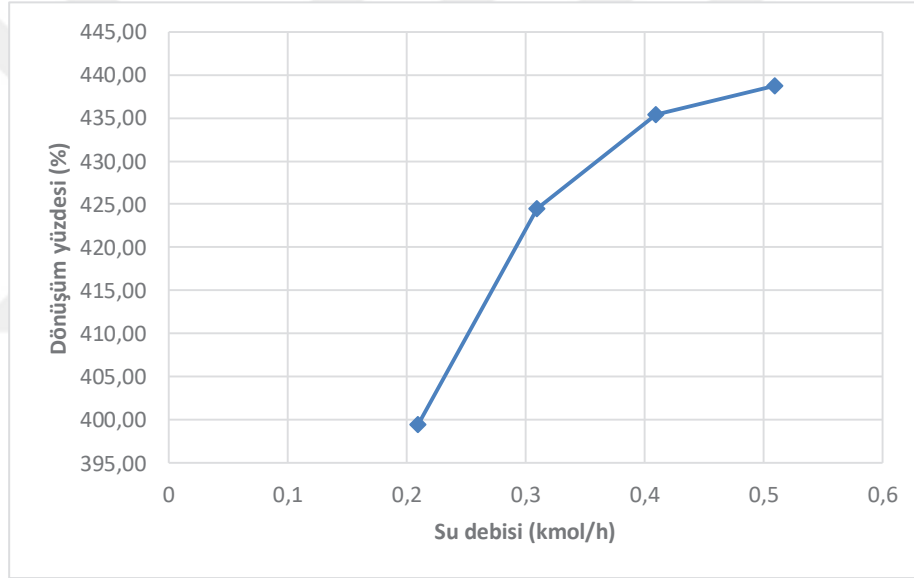
**Şekil 5.5:** Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı bileşiminin değişimi.

Şartlandırma için gereken su miktarına bağlı yapılan parametrik çalışmalardan biri de WGS dönüşüm yüzdesidir. Bu simülasyonda su debisi belirli aralıklarda artırıldığında WGS dönüşüm yüzdesinin arttığı görülmektedir (Şekil 5.6). Su debisi 0,21- 0,91 kmol/h aralığında olduğunda WGS' de dönüşüm %45,95 değerinden %87 değerlerine çıkmıştır, fakat aynı zamanda WGS çıkış sıcaklığı da artmaktadır (Şekil 5.7). Ayrıca su debisinin artışı ile sentez gazındaki hidrojen miktarı da artmaktadır. Debi miktarının artışı ile WGS dönüşüm yüzdesinin ve hidrojen miktarının artmasına karşın su gaz dönüşüm reaktörü sıcaklığının yükselmesi ve bu yüksek sıcaklığın katalizöre zarar vermesi olasılığı, çalışma parametrelerinin aralığını belirleyici nitelikte olduğu görülmektedir.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda, sentez gazının şartlandırılarak hidrojen bakımından zenginleştirilmesi için gereken uygun su miktarı 0,215 kmol/h (3,873 kg/h) olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.



**Şekil 5.6:** Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS dönüşüm yüzdesi değişimi.



**Şekil 5.7:** Fındık kabuğu simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi.

Hidrojeni diğer gazlardan ayıran % 95 etkinliğe sahip basınç salımlı adsorpsiyon reaktörü çıkış akımlarına göre, 1,221 kg/h hidrojen saflaştırılarak prosten ayrılmıştır. Off gas denilen diğer atık gazların içinde ise 0,064 kg/h hidrojen, 6,295 kg/h CO, 9,540 kg/h CO<sub>2</sub>, 0,261 CH<sub>4</sub>, 0,614 N<sub>2</sub> bulunmaktadır.

**Çizelge 5.3:** Fındık kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu PSA çıkışı gaz içeriği.

Sentez Gazı Bileşenleri	Hidrojen debisi (kg/h)	Atık gazın debisi (kg/h)
H <sub>2</sub>	1,221	0,064
CO	0	6,295
CO <sub>2</sub>	0	9,540
CH <sub>4</sub>	0	0,261
N <sub>2</sub>	0	0,614

Fındık kabuğu atıklarından hidrojen üretimi simülasyonunda 800°C' sıcaklıkta; üretilen hidrojen miktarı 1,221 kg/h, WGS reaktörü giriş Buhar/CO oranı 0,575, WGS çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı 2,837, WGS dönüşüm yüzdesi % 46,06 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.4).

**Çizelge 5.4:** Fındık kabuğu atıkları simülasyon sonuçları.

Sıcaklık	800 °C
Üretilen Hidrojen Miktarı	1,221 kg/ h
WGS giriş Buhar/CO	0,575
WGS çıkış H <sub>2</sub> /CO	2,837
WGS Dönüşüm Yüzdesi	% 46,06
Şartlandırma için Gereken Su Debisi	0,215 kmol/h (3,873 kg/h)

### 5.1.2 Badem Kabuğu Atıkları Simülasyon Sonuçları

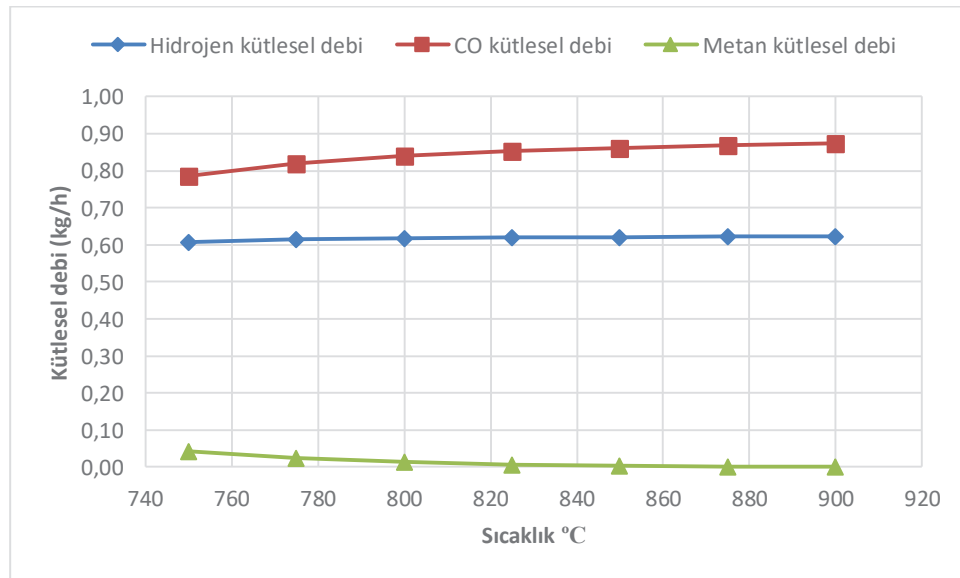
Yapılan modellemede, gazlaştırıcının ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığına (100) ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına (200) bağlı; su gaz dönüşüm reaktörü çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı (106) ve yine aynı reaktör girişi Buhar/CO oranı (105), su-gaz dönüşüm reaktörü etkinliği incelenmiştir. Aynı zamanda proses sonunda elde edilen sentez gazı bileşimi ve hidrojen miktarı değerlendirilmiştir. Yapılan parametrik çalışmalarda gazlaştırıcının ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının çalışma aralığı 750- 900°C ve proste kullanılacak su debisi 0,21 – 1 kmol/saat olarak belirlenmiştir. Badem kabukları verileri kullanılarak yapılan bu modellemenin çalışma koşulları Çizelge 5.5' te verilmektedir.



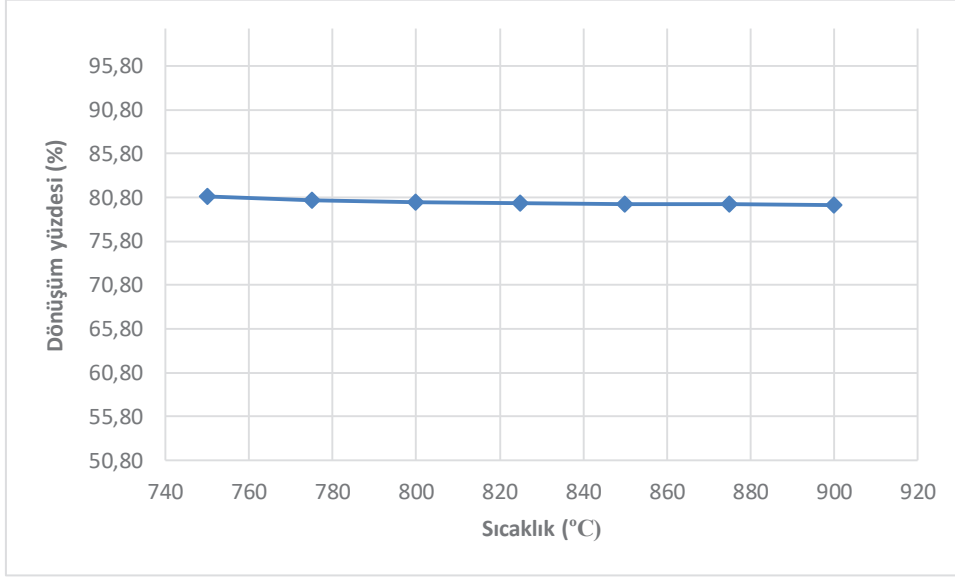
**Çizelge 5.5:** Badem kabukları simülasyonu çalışma koşulları.

Akım No	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar Akış (kg/h)
100	750	120	15
101	800	120	15
102	482	110	15
103	482	110	14,98
104	301,8	110	18,94
105	240	100	18,94
106	400,9	95	18,94
107	4	90	18,94
108	4	90	16,91
109	364,8	1200	16,91
110	50	1190	16,91
111	48,03	1190	0,5925
200	25	100	3,963
201	25	110	3,963
202	102,3	110	3,963

Gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artırılmasıyla, sentez gazı içindeki metan miktarının azaldığı, CO ve H<sub>2</sub> miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça metanın parçalanma oranı artmakta, buna bağlı olarak CO ve H<sub>2</sub> oluşumu da artmaktadır (Şekil 5.8). Gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artmasıyla değişimi incelenen diğer parametreler WGS çıkış sıcaklığı ve WGS dönüşüm yüzdesidir. Bu sıcaklığının artmasıyla WGS reaktör dönüşüm yüzdesi azalmakta, WGS reaktör sıcaklığı artmaktadır (Şekil 5.9).

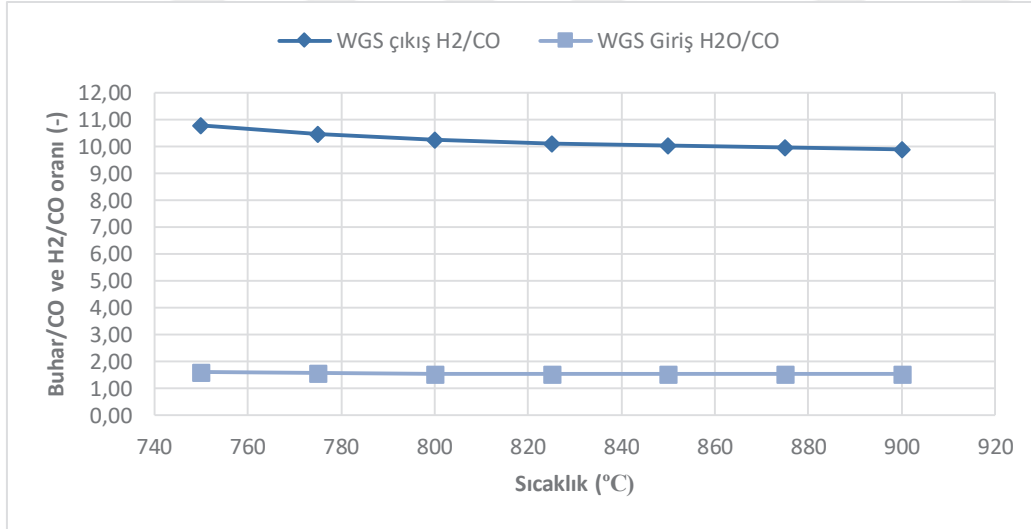


**Şekil 5.8:** Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcının ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi.



**Şekil 5.9:** Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS dönüşüm yüzdesi değişimi.

Simülasyon sonuçlarına göre, gazlaştırıcı ikinci kademesinin sıcaklığının artışı ile WGS reaktörü girişi Buhar/CO oranı ve WGS reaktörü çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranının azaldığı görülmektedir (Şekil 5.10). Sıcaklığın artışı ile sentez gazındaki karbonmonoksit miktarının artmıştır bu da Buhar/CO ve H<sub>2</sub>/CO oranını azaltmıştır.

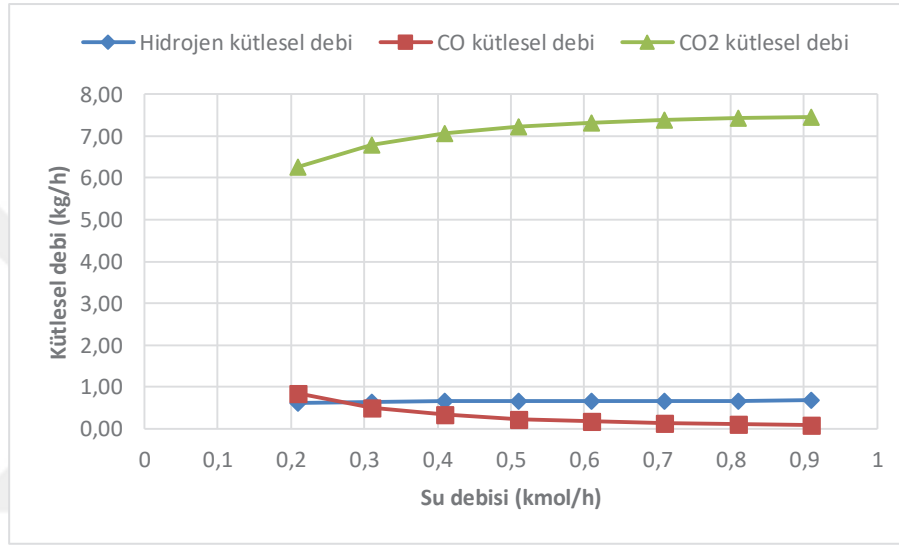


**Şekil 5.10:** Badem kabuğu atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H<sub>2</sub>/CO oranı değişimi.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda katran dönüşümü için en uygun sıcaklık 825°C olarak belirlenmiştir ve bu sıcaklıkta WGS sıcaklığı 400,76 °C' dir. Proses giren sentez gazında 0,1376 kg/h miktarında bulunan hidrojen, su gaz dönüşüm

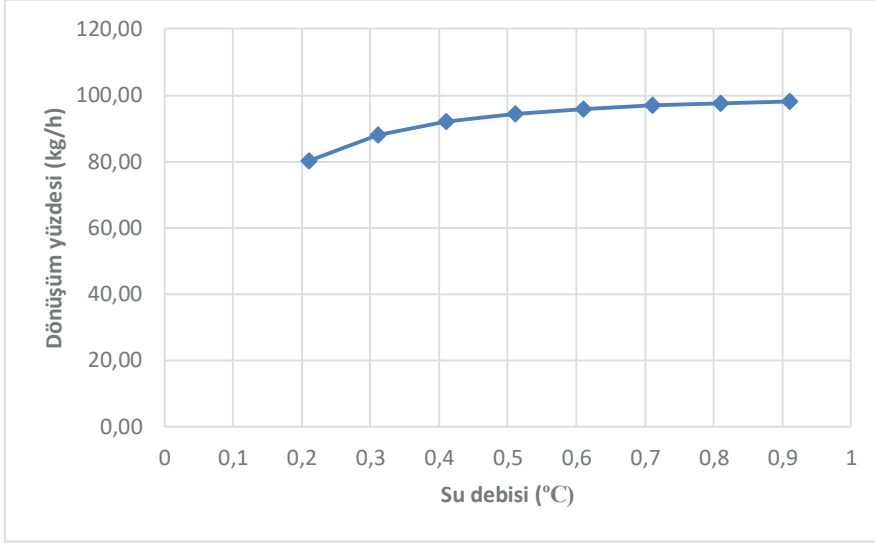
reaksiyonları ile % 95 dönüşüm sağlayarak 0,6237 kg/h miktarına ulaşmıştır. Hidrojen miktarındaki bu artış, WGS reaktörünün oldukça verimli bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Yapılan diğer parametrik çalışma sonuçlarına göre sentez gazının şartlandırılması için gereken su miktarının artırılması ile WGS çıkışı sentez gazındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarının arttığı, CO miktarının ise azaldığı görülmektedir (Şekil 5.11). WGS reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar ile CO ve su tepkimeye girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> üretmekte ve bu sebeple sentez gazı içindeki CO miktarı azalırken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaktadır.



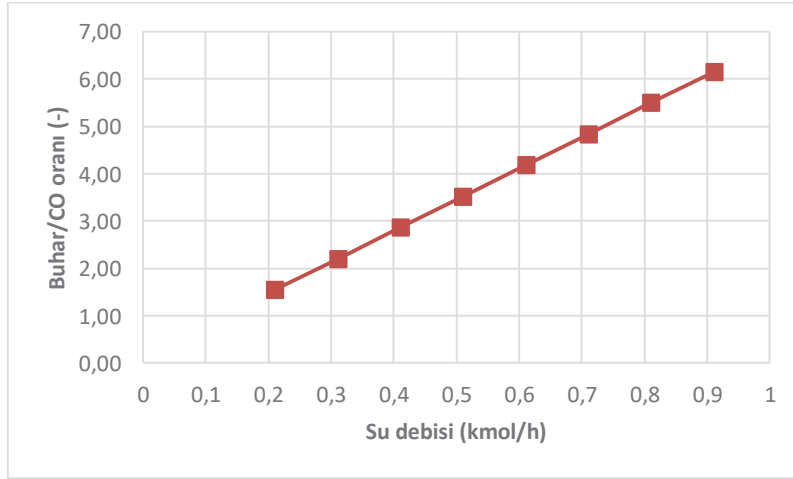
**Şekil 5.11:** Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi değişimi.

Şartlandırma için gereken su miktarına bağlı yapılan parametrik çalışmalardan biri de WGS reaktör dönüşüm yüzdesidir. Gazın şartlandırılması ve hidrojen zenginleştirilmesi için bu reaktörün etkinliği önem taşımaktadır. Bu simülasyonda su debisi 0,21– 1 kmol aralığında artırıldığında WGS reaktör dönüşüm yüzdesinin %80 değerinden %97 değerlerine çıktığı görülmektedir (Şekil 5.12). Fakat su debisi arttıkça WGS reaktörü çıkış sıcaklığı azalmaktadır. Proseste suyun gerekenden fazla kullanılması durumunda reaktörden istenilen verim alınamayacaktır, bu sebeple yapılan parametrik çalışmalar önem arz etmektedir.



**Şekil 5.12:** Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi.

WGS reaktörüne beslenen buhar miktarının artışı ile Buhar/CO oranının arttığı görülmektedir (Şekil 5.13). Yapılan parametrik çalışmalara göre WGS reaktörüne daha fazla buhar beslendiğinde sentez gazındaki hidrojen miktarının da artırıldığı görülmektedir. Fakat üretilen hidrojen miktarının artırılması amacıyla sisteme daha fazla buhar sağlanması her zaman için uygun bir seçenek olmayabilir. Bunun sebebi ise, bu buharın üretilmesi için sağlanması gereken enerjinin sistem maliyetini artırması olarak gösterilebilir.



**Şekil 5.13:** Badem kabuğu atıkları simülasyonunda şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör girişi, buhar/CO oranı değişimi.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda, sentez gazının şartlandırılarak hidrojen bakımından zenginleştirilmesi için gereken uygun su miktarı 0,22 kmol/h (3,963 kg/h) olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

**Çizelge 5.6:** Badem kabuğundan hidrojen üretimi simülasyonu PSA çıkışı gaz içeriği.

Sentez Gazı Bileşenleri	Hidrojen debisi (kg/h)	Atık gazın debisi (kg/h)
H <sub>2</sub>	0,592	0,031
CO	0	0,808
CO <sub>2</sub>	0	6,334
CH <sub>4</sub>	0	0,007
N <sub>2</sub>	0	9,004

Hidrojeni diğer gazlardan ayıran %95 etkinliğe sahip basınç salımlı adsorpsiyon reaktörü çıkış akımlarına göre, 0,592 kg/h hidrojen saflaştırılarak prosten ayrılmıştır. Atık gazların içinde ise 0,031 kg/h hidrojen, 0,808 kg/h CO, 6,334 kg/h CO<sub>2</sub>, 0,007 CH<sub>4</sub>, 9,004 N<sub>2</sub> bulunmaktadır (Çizelge 5.6).

Badem kabuğu atıklarından hidrojen üretimi simülasyonunda 825°C sıcaklıkta; üretilen hidrojen miktarı 0,592 kg/h, WGS reaktörü giriş Buhar/CO oranı 1,532, WGS çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı 10,10, WGS dönüşüm yüzdesi % 80 olarak bulunmuştur.

**Çizelge 5.7:** Badem kabuğu atıkları simülasyon sonuçları.

Sıcaklık	825 °C
Üretilen Hidrojen Miktarı	0,592 kg/ h
WGS giriş Buhar/CO	1,532
WGS çıkış H <sub>2</sub> /CO	10,10
WGS Dönüşüm Yüzdesi	% 80
Şartlandırma için Gereken Su Debisi	0,22 kmol/h (3,963 kg/h)

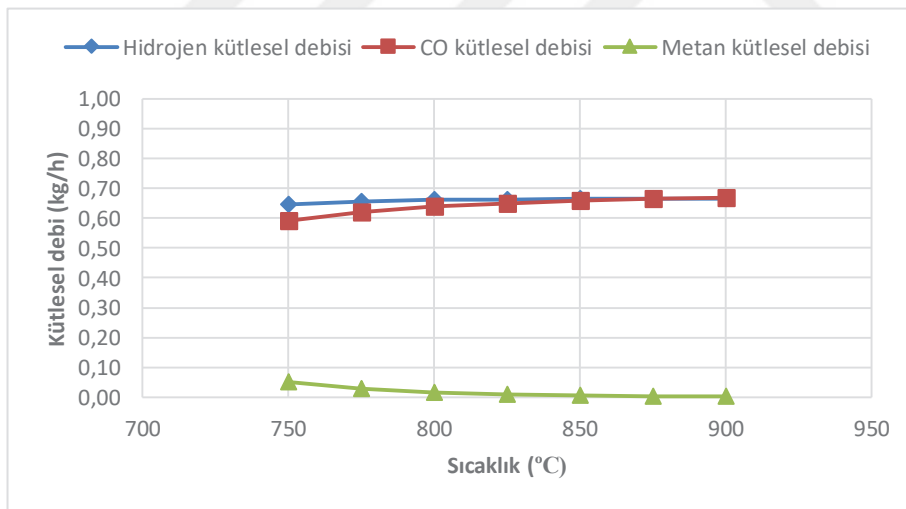
### 5.1.3 Mısır Atıkları Simülasyon Sonuçları

Yapılan modellemede, gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığına (100) ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına (200) bağlı; su gaz dönüşüm reaktörü çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı (106) ve yine aynı reaktör girişi Buhar/CO oranı (105), su-gaz dönüşüm reaktörü etkinliği incelenmiştir. Aynı zamanda proses sonunda elde edilen sentez gazı bileşimi ve hidrojen miktarı değerlendirilmiştir. Yapılan

parametrik çalışmalarda gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının çalışma aralığı 750- 900°C ve proseste kullanılacak su debisi 0,21 – 1 kmol/saat olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 5.8:** Mısır atıkları simülasyon çalışma koşulları.

Akım No	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar Akış (kg/h)
100	750	120	15
101	850	120	15
102	450	110	15
103	450	110	14,98
104	240,7	110	19,84
105	240	100	19,84
106	400	95	19,84
107	4	90	19,84
108	4	90	17,07
109	364,7	1200	17,07
110	50	1190	17,07
111	48,07	1190	0,632
200	25	100	4,864
201	25	110	4,864
202	102,3	110	4,864



**Şekil 5.14:** Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi.

Çalışma koşulları Çizelge 5.8’de verilen mısır atıkları simülasyonunda gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının artırılmasıyla, sentez gazı içindeki metan miktarının azaldığı, CO ve H<sub>2</sub> miktarının arttığı görülmektedir (Şekil 5.14). Gazlaştırıcı ikinci kademesinin sıcaklığının artmasıyla değişimi incelenen diğer

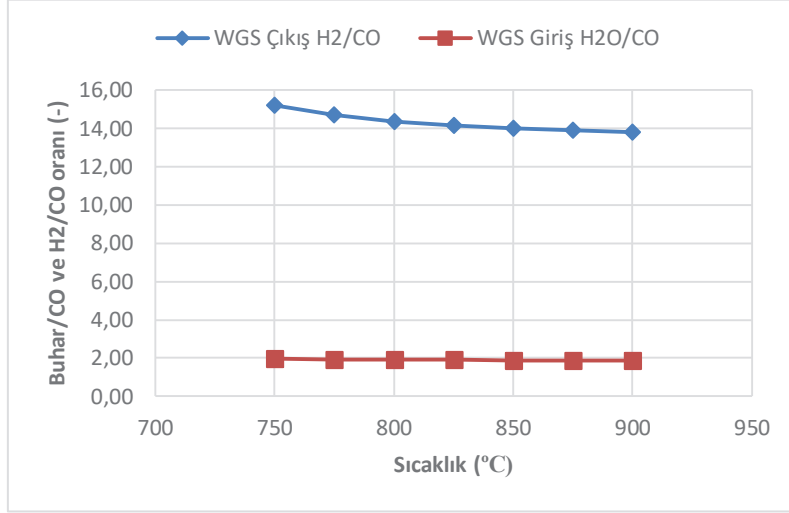
parametreler WGS reaktörü çıkış sıcaklığı ve WGS reaktörü dönüşüm yüzdesidir. Gazlaştırıcı ikinci kademe sıcaklığının artmasıyla WGS dönüşüm yüzdesi azalmakta, WGS sıcaklığı artmaktadır. WGS reaktörünün uygun çalışma aralığı da dikkate alındığında, bu modelleme için katran dönüşümü sıcaklığı 850°C olarak belirlenmiştir ve bu sıcaklıkta WGS sıcaklığı 400 °C' dir (Şekil 5.15). Proseze giren sentez gazında 0,3245 kg/h miktarında bulunan hidrojen, su gaz dönüşüm reaksiyonları ile % 100 dönüşüm sağlayarak 0,6645 kg/h miktarına ulaşmıştır.



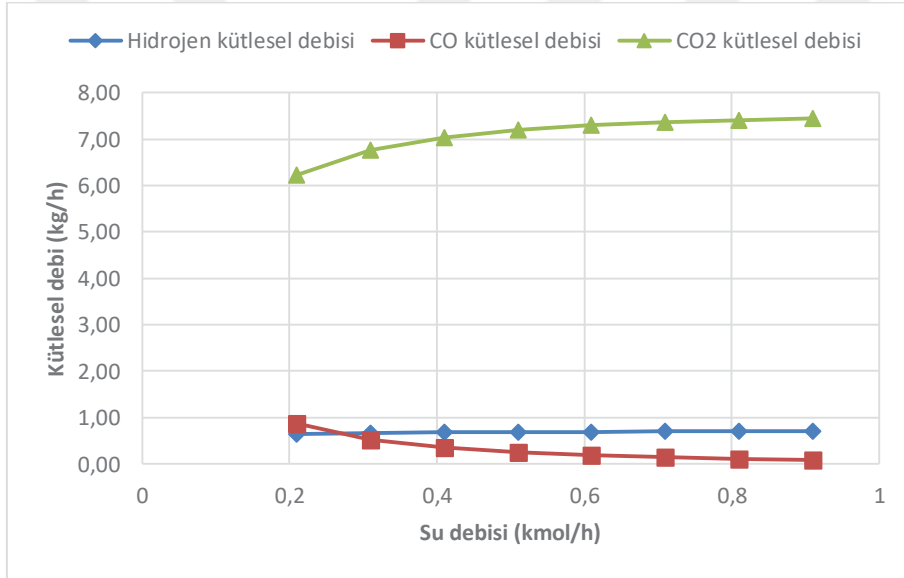
**Şekil 5.15:** Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi.

Simülasyon sonuçlarına göre, gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının artışı ile sentez gazındaki CO konsantrasyonunun artışı sağlanmıştır ve bu nedenle WGS giriş Buhar/CO oranı ile WGS çıkış H<sub>2</sub>/CO oranının azaldığı görülmektedir (Şekil 5.16).

Yapılan diğer parametrik çalışma sonuçlarına göre sentez gazının şartlandırılması için gereken su miktarının artırılması ile WGS çıkışı sentez gazındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarının arttığı, CO miktarının ise azaldığı görülmektedir (Şekil 5.17). WGS reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar ile CO ve su tepkimeye girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> üretmektedir. Simülasyon sonuçlarına göre WGS reaktöründe dönüşüm doğru bir şekilde sağlanmıştır.



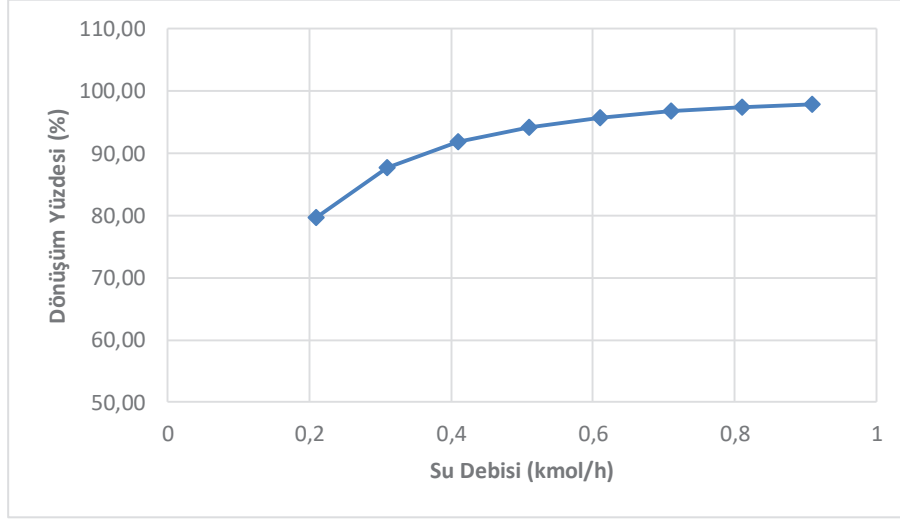
**Şekil 5.16:** Mısır atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktörü girişi H<sub>2</sub>O/CO ve çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı değişimi.



**Şekil 5.17:** Mısır atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi değişimi.

Şartlandırma için gereken su miktarına bağlı yapılan parametrik çalışmalardan biri de WGS dönüşüm yüzdesidir. Gazın şartlandırılması ve hidrojen zenginleştirilmesi için bu reaktörün etkinliği önem taşımaktadır. Bu simülasyonda su debisi 0,21 – 1 kmol aralığında artırıldığında WGS dönüşüm yüzdesinin %79 değerinden % 97 değerlerine çıktığı ve oluşan hidrojen miktarının arttığı görülmektedir (Şekil 5.18). Fakat su debisi arttıkça WGS çıkış sıcaklığı 340°C' ye kadar düşmektedir ve bu WGS reaktörünün çalışabilmesi için uygun bir sıcaklık değeri değildir.





**Şekil 5.18:** Mısır atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktörü dönüşüm yüzdesi değişimi.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda, sentez gazının şartlandırılarak hidrojen bakımından zenginleştirilmesi için gereken uygun su miktarı 0,27 kmol/h (4,846 kg/h) olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

**Çizelge 5.9:** Mısır atıkları simülasyonu PSA çıkış gaz içeriği.

Sentez Gazı Bileşenleri	Hidrojen debisi (kg/h)	Atık gaz debisi (kg/h)
H <sub>2</sub>	0,632	0,033
CO	0	0,661
CO <sub>2</sub>	0	6,581
CH <sub>4</sub>	0	0,005
N <sub>2</sub>	0	9,021

Hidrojeni diğer gazlardan ayıran % 95 etkinliğe sahip basınç salımlı adsorpsiyon reaktörü çıkış akımlarına göre, sentez gazı içindeki 0,631 kg/h hidrojen saflaştırılarak prosten ayrılmıştır. Atık gazların içinde ise 0,033 kg/h hidrojen, 0,661 kg/h CO, 6,580 kg/h CO<sub>2</sub>, 0,005 CH<sub>4</sub>, 9,021 N<sub>2</sub> bulunmaktadır (Çizelge 5.9).

Mısır atıklarından hidrojen üretimi simülasyonunda 850°C' sıcaklıkta; üretilen maksimum hidrojen miktarı 0,632 kg/h, WGS reaktörü giriş Buhar/CO oranı 1,864, WGS çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı 13,97, WGS dönüşüm yüzdesi % 84,87 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.10).

**Çizelge 5.10:** Mısır atıkları simülasyonu sonuçları.

Sıcaklık	850 °C
Üretilen Hidrojen Miktarı	0,632 kg/ h
WGS giriş Buhar/CO	1,884
WGS çıkış H <sub>2</sub> /CO	13,97
WGS Dönüşüm Yüzdesi	% 84,87
Şartlandırma için Gereken Su Debisi	0,27 kmol/h (4,864 kg/h)

#### 5.1.4 Ağaç Atıkları Simülasyon Sonuçları

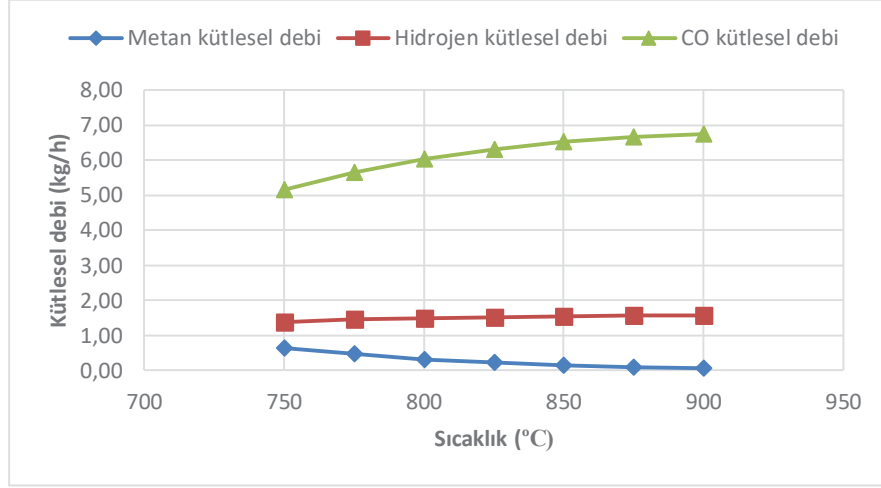
Yapılan modellemede, gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına (100) ve sentez gazının şartlandırılması için kullanılan su miktarına (200) bağlı; WGS reaktör çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı (106) ve yine aynı reaktör girişi Buhar/CO oranı (105), WGS reaktör etkinliği incelenmiştir.

**Çizelge 5.11:** Ağaç atıkları simülasyon koşulları.

Akım No	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar Akış (kg/h)
100	750	120	15
101	850	120	15
102	300	110	15
103	300	110	14,97
104	426	110	19,39
105	200	100	19,39
106	400,1	95	19,39
107	4	90	19,39
108	4	90	18,56
109	366,6	1200	18,56
110	50	1190	18,56
111	54,84	1190	1,466
200	25	100	4,414
201	25	110	4,414
202	838,4	110	4,414

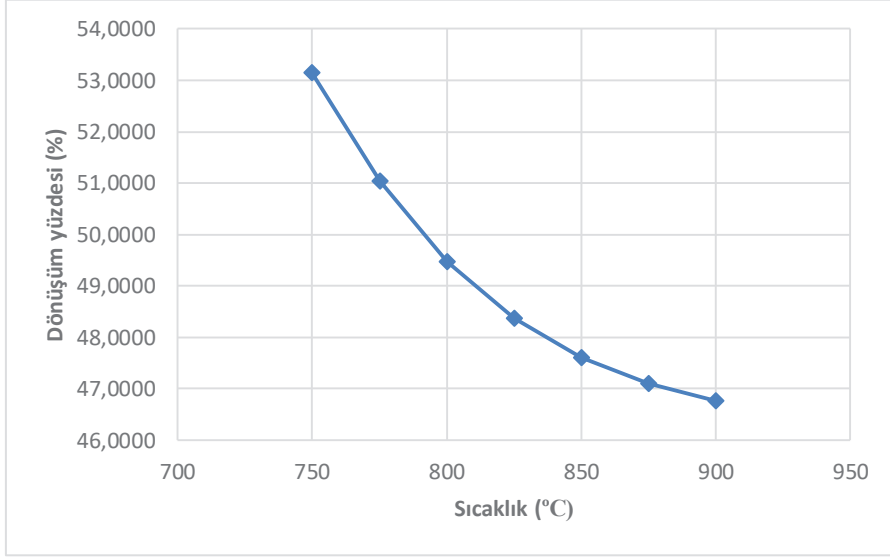
Yapılan çalışma sonunda elde edilen sentez gazı bileşimi ve hidrojen miktarı değerlendirilmiştir. Parametrik çalışmalarda gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının çalışma aralığı 750-900°C ve proste kullanılacak su debisi 0,24–0,30 kmol/saat olarak belirlenmiştir.

Çalışma koşulları Çizelge 5.11’ de verilen ağaç atıkları simülasyonunda gazlaştırıcı ikinci kademesi (freeboard) sıcaklığının artırılmasıyla, sentez gazı içindeki metan miktarının azaldığı, CO ve H<sub>2</sub> miktarının arttığı görülmektedir (Şekil 5.19).

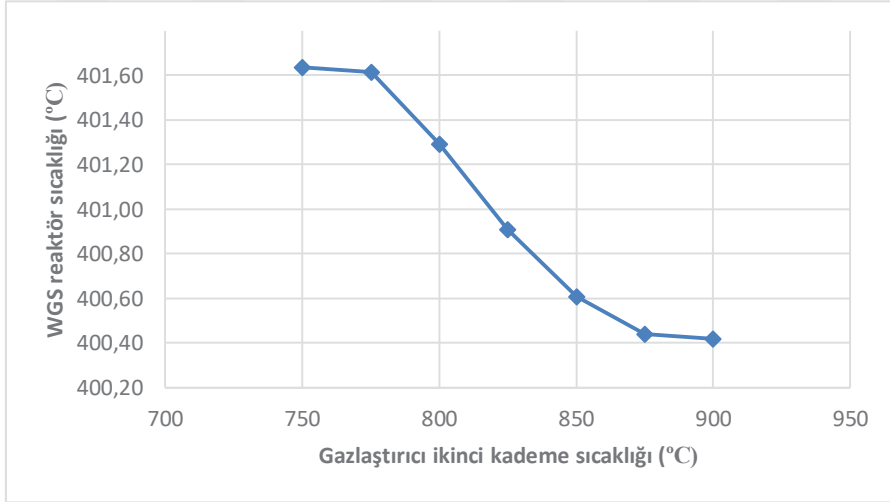


**Şekil 5.19:** Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı sentez gazı debisi değişimi.

Gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artmasıyla değişimi incelenen diğer parametreler WGS çıkış sıcaklığı ve WGS dönüşüm yüzdesidir. Bu sıcaklığın artmasıyla WGS dönüşüm yüzdesi % 53 değerlerinden % 46 değerlerine kadar düşmektedir (Şekil 5.20). WGS dönüşüm yüzdesinin azalması, sentez gazındaki hidrojenin istenilen değerde zenginleştirilemediğini göstermektedir. Fakat bu parametrenin yanında WGS reaktörünün sıcaklığı da oldukça önemli bir parametredir. Simülasyona göre freeboard sıcaklığının artışı ile WGS reaktör sıcaklığı azalmaktadır. WGS reaktörünün uygun çalışma aralığı da dikkate alındığında, bu modelleme için katran dönüşümü sıcaklığı 850°C olarak belirlenmiştir. Simülasyonda belirlenen bu sıcaklık kullanıldığında WGS sıcaklığı 400,6 °C olarak bulunmaktadır (Şekil 5.21). Prosese giren sentez gazında 1,1988 kg/h miktarında bulunan hidrojen, su gaz dönüşüm reaksiyonları ile dönüşüm sağlayarak 1,5424 kg/h miktarına ulaşmıştır.

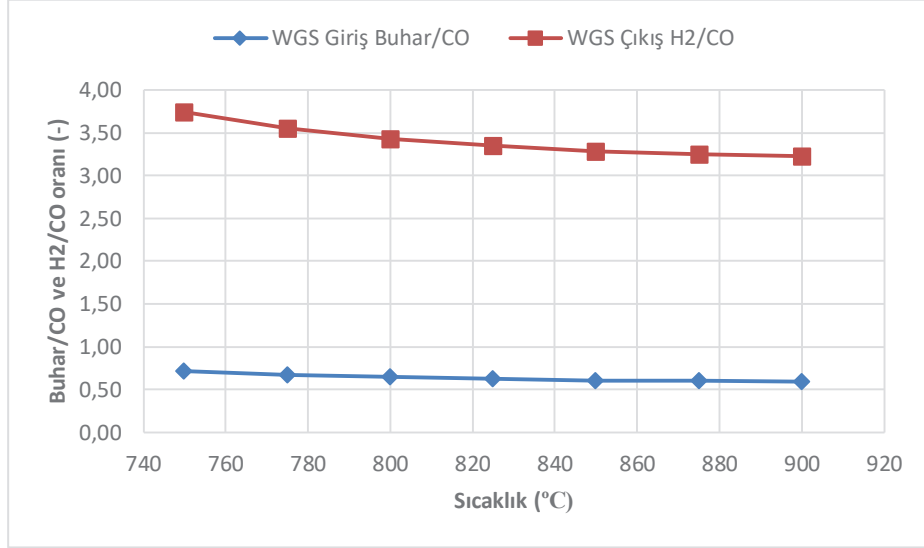


**Şekil 5.20:** Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör dönüşüm yüzdesi değişimi.



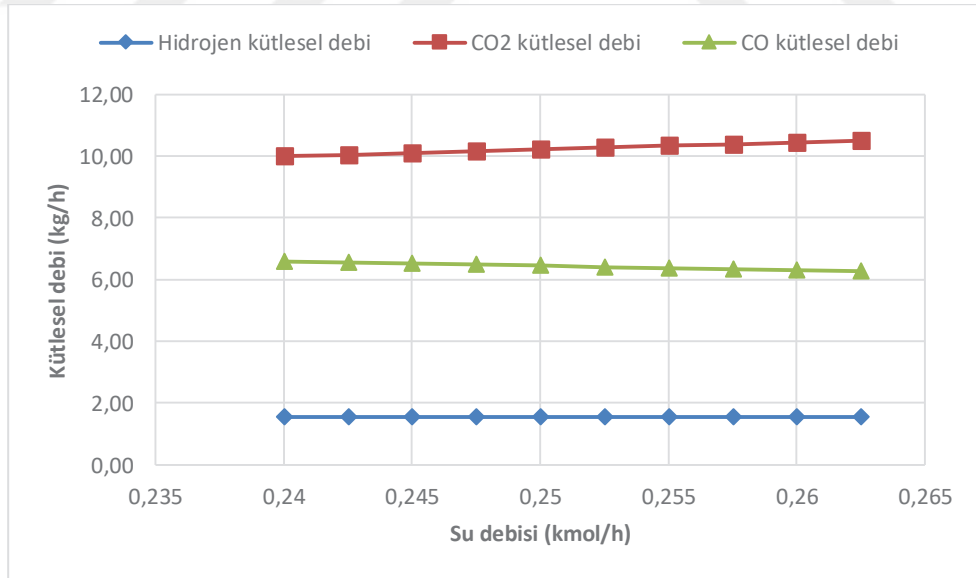
**Şekil 5.21:** Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı WGS reaktör sıcaklık değişimi.

Simülasyon sonuçlarına göre, gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artışı ile WGS reaktör girişi Buhar/CO oranı ve WGS çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranının azaldığı görülmektedir (Şekil 5.22). Bu düşüşün sebebi sıcaklık artışı ile sentez gazı içindeki CO konsantrasyonunun artmasıdır.



**Şekil 5.22:** Ağaç atıkları simülasyonu gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığına bağlı Buhar/CO ve H<sub>2</sub>/CO oranı değişimi.

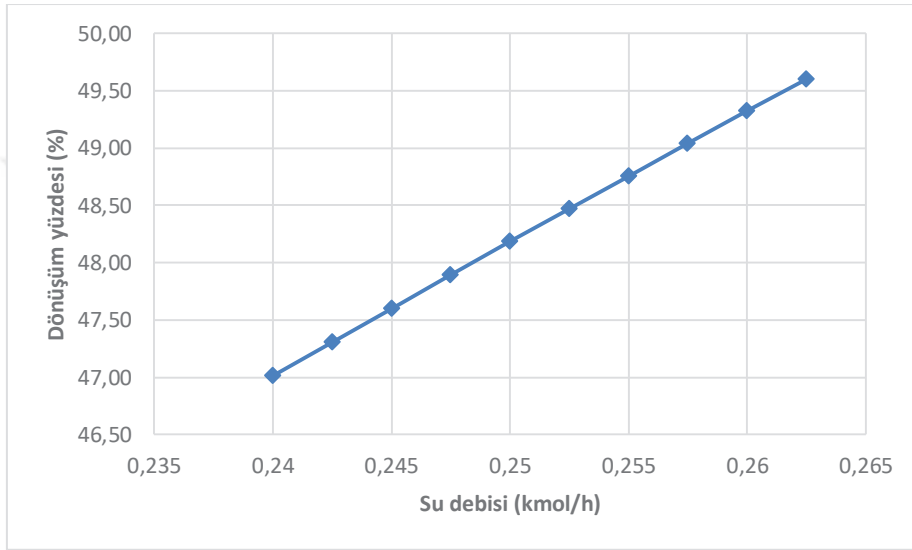
Yapılan diğer parametrik çalışma sonuçlarına göre sentez gazının şartlandırılması için gereken su miktarının artırılması ile WGS çıkışı sentez gazındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarının arttığı, CO miktarının ise azaldığı görülmektedir (Şekil 5.23). WGS reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar ile CO su ile tepkimeye girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> üretmekte ve bu sebeple sentez gazı içindeki CO miktarı azalırken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaktadır.



**Şekil 5.23:** Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı sentez gazı debisi.

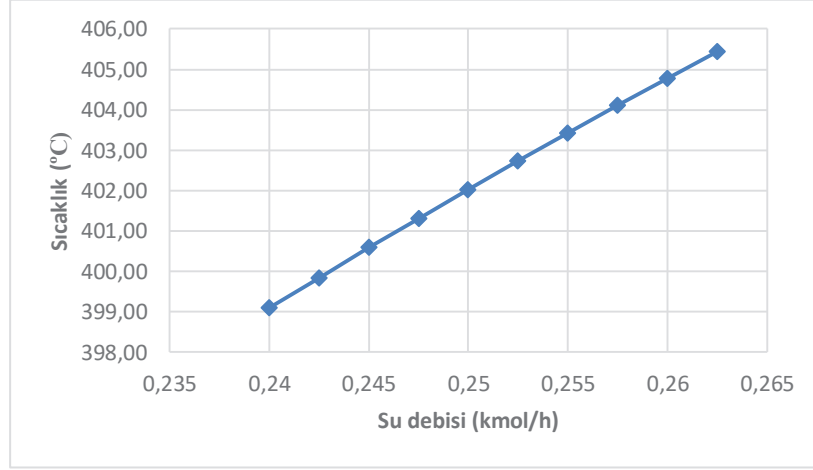
Şartlandırma için gereken su miktarına bağlı yapılan parametrik çalışmalardan biri de WGS reaktör dönüşüm yüzdesidir. Gazın şartlandırılması ve hidrojen

zenginleştirilmesi için bu reaktörün etkinliği önem taşımaktadır. Bu simülasyonda su debisi 0,24– 0,26 kmol aralığında artırıldığında WGS dönüşüm yüzdesinin %47 değerinden %50 değerlerine çıktığı görülmektedir (Şekil 5.24). Grafikte görülen eğri, su debisinin artırılmasıyla WGS dönüşüm yüzdesinin sürekli artacağını ifade etmektedir fakat burada sınırlayıcı unsur WGS reaktör sıcaklığıdır. Su debisi arttıkça WGS çıkış sıcaklığı artmaktadır (Şekil 5.25). Proseste suyun gerekenden fazla kullanılması durumunda reaktörden istenilen verim alınamayacaktır, bu sebeple yapılan parametrik çalışmalar önem arz etmektedir.



**Şekil 5.24:** Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS dönüşüm yüzdesi.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda, sentez gazının şartlandırılarak hidrojen bakımından zenginleştirilmesi için gereken uygun su miktarı 0,245 kmol/h (4,414 kg/h) olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.



**Şekil 5.25:** Ağaç atıkları simülasyonu şartlandırma için gereken su debisine bağlı WGS reaktör sıcaklığı değişimi.

**Çizelge 5.12:** Ağaç atıkları simülasyonu PSA çıkış gazı içeriği.

Sentez Gazı Bileşenleri	Hidrojen debisi (kg/h)	Atık gaz debisi (kg/h)
H <sub>2</sub>	1,466	0,077
CO	0	6,619
CO <sub>2</sub>	0	10,021
CH <sub>4</sub>	0	0,156
N <sub>2</sub>	0	0,020

Hidrojeni diğer gazlardan ayıran % 95 etkinliğe sahip basınç salınımlı adsorpsiyon reaktörü çıkış akımlarına göre, sentez gazı içindeki 1,466 kg/h hidrojen saflaştırılarak prostenen ayrılmıştır. Off gas denilen diğer atık gazların içinde ise 0,077 kg/h hidrojen, 6,619 kg/h CO, 10,021 kg/h CO<sub>2</sub>, 0,156 CH<sub>4</sub>, 0,020 N<sub>2</sub> bulunmaktadır (Çizelge 5.12).

Ağaç atıklarından hidrojen üretimi simülasyonunda 850°C' sıcaklıkta; üretilen maksimum hidrojen miktarı 1,466 kg/h, WGS reaktörü giriş Buhar/CO oranı 0,6080, WGS çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranı 3,287, WGS dönüşüm yüzdesi % 47,6 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.13).

**Çizelge 5.13:** Ağaç atıkları simülasyonu sonuçları.

Sıcaklık	850 °C
Üretilen Hidrojen Miktarı	1,466 kg/ h
WGS giriş Buhar/CO	0,6080
WGS çıkış H <sub>2</sub> /CO	3,287
WGS Dönüşüm Yüzdesi	% 47,60
Şartlandırma için Gereken Su Debisi	0,245 kmol/h (4,414 kg/h)

Sentez gazı verilerine göre, içinde hidrojen yüzdesi en fazla olan biyokütlenin ağaç atıkları olduğu görülmektedir. Ağaç atıklarından sonra fındık kabukları, mısır atıkları ve badem atıkları hidrojen içeriği açısından üst sıralarda yer almaktadır. Biyokütle olarak ağaç atıklarının kullanıldığı simülasyona göre sisteme 15 kg/h debi ile beslenen sentez gazı içinde 1,198 kg/h hidrojen bulunduğu bilinmektedir. Simülasyon sonucunda ise 1,466 kg/h hidrojen üretilmiştir.

Fındık kabukları için yapılan simülasyonda 15 kg sentez gazı 0,898 kg hidrojenle beslendiğinde 1,221 kg hidrojen üretilebileceği görülmüştür (Çizelge 5.14). Çizelge 5.14'te referans alınan diğer biyoküteller için de elde edilebilecek hidrojen miktarları verilmiştir.

**Çizelge 5.14:** Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları ham sentez gazı içinde bulunan ve üretilen hidrojen miktarı.

Biyokütle kaynakları	Ham sentez gazında bulunan hidrojen miktarı (kg/h)	Üretilen hidrojen miktarı (kg/h)
Fındık Kabukları	0,898	1,221
Badem Kabukları	0,317	0,592
Mısır Atıkları	0,324	0,631
Ağaç Atıkları	1,198	1,466

Bu veriler sisteme beslenen ham sentez gazı içinde daha fazla hidrojenin bulunduğu simülasyonların sonucunda daha çok hidrojen üretileceğini göstermektedir.

Farklı biyoküteller için **Denklem 2.1** kullanılarak hesaplanmış olan hidrojen üretim miktarı değerlerine göre, ağaç atıkları simülasyonu hidrojen üretim hızı (birim saatte beslenen birim kilogram kuru biyokütleden elde edilen hidrojenin gram olarak miktarı) 78,993 değeri ile ilk sırayı almaktadır.

**Çizelge 5.15:** Simülasyonlara ait hidrojen üretim hızları.

Simülasyon	Hidrojen Üretim Hızı
Fındık Kabuğu Simülasyonu	66,683
Badem Kabuğu Simülasyonu	29,625
Mısır Atıkları Simülasyonu	31,364
Ağaç Atıkları Simülasyonu	78,993



Fındık kabuğu simülasyonunda hidrojen üretim hızı 66,683 değeriyle ikinci sırayı almaktadır. Mısır atıkları ve badem kabuğu atıkları simülasyonlarında ise hidrojen üretim hızı sırasıyla 31,364 ve 29,625 değerlerindedir (Çizelge 5.15).

WGS reaktöründe sentez gazının şartlandırılması için gereken su pompa ile sağlanmaktadır ve bu pompa enerjisi (Q-105) tüm simülasyonlarda  $1.424.10^{-5}$  kW ile  $1,788.10^{-5}$  kW aralığında olup diğer ekipmanlar için harcanan enerjilere göre oldukça düşüktür. Bu enerji sisteme beslenen su miktarının az olmasıyla da doğrudan ilgilidir. Saatte beslenen su miktarına göre pompanın harcadığı enerji değeri değişmektedir. Fındık kabuğu atıklarının kullanıldığı simülasyonda pompa için harcanan enerji en düşük, mısır atıklarının kullanıldığı simülasyonda ise bu enerjinin en yüksek olduğu görülmektedir.

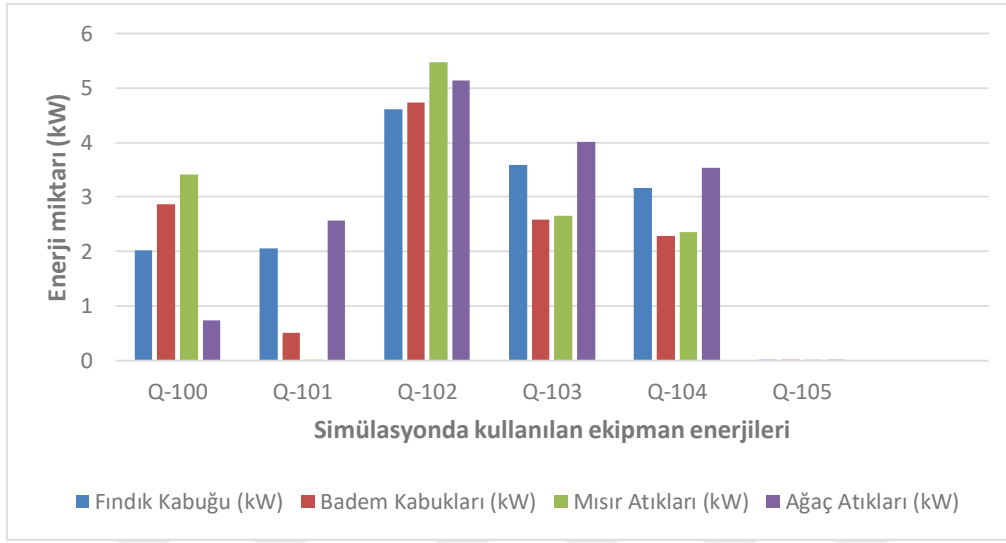
Katran dönüşümünün etkin yapılabilmesi için reaktöre beslenmesi gereken ısı Q-100 ile ifade edilmiştir. Yapılan simülasyonlara göre fındık kabuğu simülasyonunda katranın parçalanması için gereken enerjinin 2,023 kW, badem kabukları için 2,860 kW, mısır atıkları için 3,414 kW ve ağaç atıkları simülasyonunda katranın parçalanması için gereken enerjinin 0,7449 kW olduğu görülmektedir.

**Çizelge 5.16:** Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları enerji analizi.

Enerji	Fındık Kabuğu (kW)	Badem Kabukları (kW)	Mısır Atıkları (kW)	Ağaç Atıkları (kW)
Q-100	2,023	2,860	3,414	0,745
Q-101	2,051	0,506	0,006	2,564
Q-102	4,615	4,724	5,471	5,142
Q-103	3,596	2,591	2,659	4,003
Q-104	3,162	2,290	2,350	3,532
Q-105	$1.424.10^{-5}$	$1,457.10^{-5}$	$1,788.10^{-5}$	$1,623.10^{-5}$

WGS reaktörünün verimli çalışma aralığı 200- 400°C olduğundan bu reaktör öncesi gelen akımın soğutulmuş uygun sıcaklık değerine getirilmesi gerekmektedir. Bu akım soğutulduğunda açığa çıkan enerji Q-101'in en yüksek olduğu simülasyon ağaç atıkları iken, en düşük olduğu simülasyon mısır atıklarıdır. Bu enerji değerini etkileyen parametrelerden biri WGS reaktörüne beslenecek sentez gazı miktarı, diğeri ise soğutulan sıcaklık ile WGS giriş sıcaklığı arasındaki farktır. Gaz miktarı ve sıcaklık farkı arttığında açığa çıkan enerji de daha yüksek olacaktır. WGS reaktörü çıkışında

sistemdeki suyun ayrıştırılması için sentez gazı akımı sıcaklığı 4°C'ye soğutulmaktadır ve bu soğutma işlemi ile Q-102 enerjisi açığa çıkmaktadır.



**Şekil 5.26:** Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları enerji analizi.

Bu enerji verilerine bakıldığında en çok açığa çıkan enerjinin mısır atıkları simülasyonunda, en düşük enerjinin ise findık kabuğu simülasyonunda olduğu görülmektedir. Su ayırma işlemi sonrasında gaz akımı basınçlandırılarak basınç salımlı adsorpsiyon (PSA) reaktörüne gönderilmektedir. Bu basınç için gereken enerji kompresörden sağlanmaktadır (Q-103). Kompresör için gereken enerji değerlerine bakıldığında; findık kabuğu simülasyonunda 3,596 kW, badem kabukları simülasyonunda 2,591 kW, mısır atıkları simülasyonunda 2,659 kW ve ağaç atıkları simülasyonunda 4,003 kW enerjiye gereksinim olduğu görülmektedir. Hidrojen saflaştırılarak sentez gazı içinden ayrıştırılmadan önce basınçlandırılması sebebiyle akım sıcaklığı da artmaktadır. Sıcaklığın uygun değere soğutulması ile açığa çıkan enerji (Q-104) en yüksek değeri ağaç atıkları simülasyonunda, en düşük değeri ise badem kabukları simülasyonunda almaktadır (Çizelge 5.16).

Şekil 5.26'da simülasyonda kullanılan ekipman bazında toplam enerji miktarı verilmiştir. Biyokütleden hidrojen üretimi prosesinde pompa, katran dönüşümü ve kompresör ekipmanları enerji gerektirmektedir. Şekil 5.26'ya göre kompresör için gereken enerji miktarının en yüksek, pompa için gereken enerji miktarının en düşük olduğu görülmektedir.

**Çizelge 5.17:** Simülasyonlarda kullanılan biyokütle ve sentez gazı özellikleri.

Biyokütle	Biyokütle Besleme Miktarı	Biyokütle Alt Isıl Değer	Sentez gazı besleme miktarı (kg/h)	Sentez Gazı Alt Isıl Değeri (kJ/kg)
Fındık Kabuğu	18,31	19661	15	15560
Badem Kabuğu	20,34	17696	15	5363
Mısır Atıkları	20,45	17599	15	5523
Ağaç Atıkları	18,55	19398	15	17970

Çizelge 5.17’de besleme miktarı ve alt ısı değeri verilen sentez gazı, gazlaştırma sonucunda elde edilen ve katran dönüşümü ünitesine beslenen sentez gazını ifade etmektedir. Besleme miktarı ve alt ısı değeri verilen biyokütle ise, gazlaştırıcıya beslenen biyokütleyi ifade etmektedir. Tasarımı yapılan sistemin kurulu gücü 100 kW olarak kabul edilmiştir. Sentez gazı miktarı, alt ısı değeri ve beslenen biyokütlenin alt ısı değeri de bilinmektedir. Bu veriler ile, gazlaştırıcıya ne kadar biyokütlenin beslendiği hesaplanabilmektedir. Fındık kabuğu ve ağaç atıklarının gazlaştırıcıya besleme miktarı yaklaşık 18 kg/h, badem kabuğu ve mısır atıkları besleme miktarı yaklaşık 20 kg/h değerindedir (Çizelge 5.18).

**Çizelge 5.18:** Simülasyon sonucu hesaplanan soğuk gaz verimliliği.

Simülasyon	Soğuk Gaz Verimliliği (%)
Fındık Kabuğu Simülasyonu	64
Badem Kabuğu Simülasyonu	22
Mısır Atıkları Simülasyonu	23
Ağaç Atıkları Simülasyonu	74

Sisteme beslenen biyokütlenin ne ölçüde sentez gazına dönüştüğünü ifade eden ve **Denklemler 2.11** kullanılarak hesaplanan soğuk gaz verimliliği sonuçlarına göre ağaç atıkları simülasyonunda soğuk gaz verimliliği %74 değeri ile birinci sıradadır. Fındık kabuğu için yapılan simülasyonda bu değer %64, mısır atıkları için %23 ve badem kabuğu atıkları için %22 değerindedir.

Simülasyonda PSA ile hidrojenin saflaştırılmasından sonra kalan gaz karışımı atık gaz olarak tanımlanmaktadır. Bu atık gaz bileşenlerinin içinde CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gazları

bulunmakta olup 16-17 kg/h debisine sahiptir. Açığa çıkan atık gaz çeşitli proseslerde kullanılabilir bu sebeple enerjisi önem arz etmektedir. Simülasyonlar sonucu oluşan atık gaz miktarları 16-17 kg aralığında olup birbirine çok yakın değerlerdedir. Fakat fındık kabuğu ve ağaç atıkları simülasyonu sonunda oluşan atık gazın ısı değerleri daha yüksek olduğundan enerjileri de diğer iki atığa göre daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 5.19).

**Çizelge 5.19:** Simülasyon atık gaz enerjisi.

	Atık Gaz Alt Isıl Değeri (kJ/kg)	Atık Gaz Miktarı (kg/h)	Atık Gaz Enerjisi (kW)
Fındık Kabuğu	4976	16,95	23,429
Badem Kabuğu	751,9	16,31	3,407
Mısır Atıkları	664,8	16,44	3,036
Ağaç Atıkları	4912	17,10	23,332

## 5.2 Katran Dönüşümü Deney Çalışmaları Sonuçları

Katran dönüşümü deneyinde GC' den alınan veriler ile deneyde kullanılan sentez gazının reaksiyon öncesi ve sonrası içeriği tespit edilmektedir. Sentez gazı içeriğinde CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> gazları bulunmaktadır. Çizelge 5.20' de; gazın reaksiyona girmeden önceki giriş değerleri, gazın belirlenen sıcaklıkta (750°C) reaksiyona girdikten sonra yani katranın parçalanması sonrası değerleri ve giriş- çıkış arasındaki değişim yüzdeleri verilmektedir.

**Çizelge 5.20:** Atık odun katran dönüşümü deney sonuçları.

	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Giriş %	13,54	3,41	37,27	27,17	18,34
Çıkış %	14,44	1,97	34,91	25,22	23,21
% Değişim	6,7	43,51	5,73	7,2	26,58

Atık odun için yapılan katran dönüşümü deneyinde reaktöre dakikada 2 litre (0,12 Nm<sup>3</sup>/saat) sentez gazı, 15 g C/Nm<sup>3</sup> katran model bileşeni olarak benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ve katranın parçalanabilmesi için 22,6 g/saat su beslenmektedir. Giriş yüzdeleri ile reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz bileşenleri yüzdelerine göre sentez gazı içindeki CO gazının % 13,54' ten % 14,44 değerine, H<sub>2</sub> gazının %18,34' ten %23,21 değerine yükseldiği, CH<sub>4</sub> gazının ise %3,41' den % 1,97 değerine düştüğü

görülmektedir (Çizelge 5.20). Deney sırasında gerçekleşen reaksiyonlar dikkate alındığında,



denklemine göre benzenin parçalanarak CO ve H<sub>2</sub>' ye dönüştüğü görülmektedir. Metan dönüşümünün % 43,51 ve hidrojen dönüşümünün % 26,58 olduğu bu katran giderim deneyinde, metan buhar dönüşümünü ifade eden



denklemine göre gaz içindeki CH<sub>4</sub> miktarının azalarak CO ve H<sub>2</sub> miktarını artırdığı görülmektedir. Çizelge 5.20' de verilmiş olan deneysel veriler, bu durumla uyumluluk arz etmektedir.

**Çizelge 5.21:** Mobilya atığı katran dönüşümü deney sonuçları.

	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Giriş %	15,35	2,16	47,46	22,8	11,89
Çıkış %	14,92	1,26	43,54	24,59	15,35
% Değişim	2,82	42,50	7,55	7,88	29,07

Mobilya atığı için yapılan katran dönüşümü deneyinde reaktöre dakikada 2 litre (0,12 Nm<sup>3</sup>/saat) sentez gazı, 13 g C/Nm<sup>3</sup> katran (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ve katranın parçalanabilmesi için 16,3 g/saat su beslenmektedir. Bu deneyde giriş yüzdeleri ile reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz bileşenleri yüzdelerine dikkat edildiğinde, sentez gazı içindeki CO gazının % 2,82' lik bir değişimle % 15,35' ten % 14,92 değerine, CH<sub>4</sub> gazının % 42,5' lik bir dönüşümle %2,16' dan % 1,25 değerine düştüğü; H<sub>2</sub> gazının % 29,07' lik bir artışla %11,89' dan % 15,35 değerine ve CO<sub>2</sub> gazının % 7,88' lik bir dönüşümle % 22,8' den % 24,6 değerine yükseldiği görülmektedir (Çizelge 5.21). Katran dönüşümü reaksiyonları dikkate alındığında,

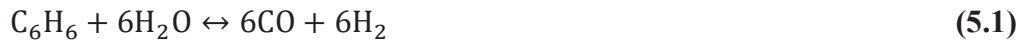


denklemine göre benzenin parçalanarak CO ve H<sub>2</sub>' ye dönüştüğü görülmektedir. Katalitik katran dönüşümünde gerçekleşen:





reaksiyonlarına göre; gazın CH<sub>4</sub> içeriğinin CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazlarına dönüştüğü görülmektedir. Çizelge 5.21’ de benzer durum gözlenmiş, CH<sub>4</sub> içeriği düşmüş, H<sub>2</sub> içeriği ise ciddi oranda artış göstermiştir. Yine aynı çizelgede görülen, CO azalmasına karşın CO<sub>2</sub> artışı ise **Denklem 2.17** reaksiyonunun deney sırasında etkin olabileceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıktaki sentez gazında mümkün olabilen reaksiyonlardan bir tanesi de;



şeklinde ifade edilen “Boudouard reaksiyonu”dur. Bu reaksiyon sonucu oluşan “kok” olarak adlandırılan karbon içeriği nikel katalizörlerin aktivitesini kaybetmesine neden olabilmektedir. Bu çalışma sırasında da, deney sonrası reaktörden çıkarılan diskler üzerinde karbon tozları gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu reaksiyon neticesinde karbonmonoksit içeriği azalıp karbondioksit içeriği artmış olabilir.

**Çizelge 5.22:** Mısır atıkları katran dönüşümü deney sonuçları.

	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Giriş %	7,38	2,93	41,04	26,71	21,58
Çıkış %	10,41	1,99	41,99	19,05	26,22
% Değişim	41,15	31,85	2,18	28,54	21,5

Mısır atıkları için yapılan katran dönüşümü deneyinde reaktöre dakikada 2 litre (0,12 Nm<sup>3</sup>/saat) sentez gazı, 10 g C/Nm<sup>3</sup> katran (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ve katranın parçalanabilmesi için 17,7 g/saat su beslenmektedir. Mısır atıkları için yapılan katran dönüşümü deneyinde giriş yüzdeleri ile reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz bileşenleri yüzdelerine dikkat edildiğinde, sentez gazı içindeki CO gazının % 41,15 değişimle % 7,38’ den % 10,41 değerine, H<sub>2</sub> gazının %21,5’ lik artışla %21,59’ten %26,22 değerine yükseldiği, CH<sub>4</sub> gazının %31,85 dönüşümle %2,93’ ten %1,99 değerine ve CO<sub>2</sub> gazının % 28,54’ lük değişim ile %26,7’den %19,05 değerine düştüğü görülmektedir (Çizelge 5.22). Bu değişim değerlerinin benzenin parçalanma reaksiyonu ve metan buhar dönüşümü reaksiyonu ile uyumlu olduğu görülmektedir (**Denklem 5.1 ve Denklem 2.16**).

**Çizelge 5.23:** Badem kabuğu katran dönüşümü deney sonuçları.

	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Giriş %	9,38	2,81	44,96	19,68	22,85
Çıkış %	12	1,85	42,81	17,28	25,66
% Değişim	27,9	33,53	2,35	17,46	12,29

Badem kabuğu atıkları için yapılan katran dönüşümü deneyinde reaktöre dakikada 2 litre (0,12 Nm<sup>3</sup>/saat) sentez gazı, 7,92 g C/Nm<sup>3</sup> katran (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ve katranın parçalanabilmesi için 15,1 g/saat su beslenmektedir. Mısır atıkları için yapılan katran dönüşümü deneyinde giriş yüzdeleri ile reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu oluşan gaz bileşenleri yüzdelerine bakıldığında, sentez gazı içindeki CO gazının %27,9 değişimle % 9,38' den % 12 değerine, H<sub>2</sub> gazının %12,29 artışla %22,85'ten %25,66 değerine yükseldiği, CH<sub>4</sub> gazının %33,53 dönüşümle %2,81' den % 1,85 değerine, CO<sub>2</sub> gazının ise %17,27 değişimle %19,68' den %17,28 değerine düştüğü görülmektedir (Çizelge 5.23). Değişim yüzdelerine dikkat edilirse metan ve katranın parçalanarak karbonmonoksit ve hidrojenin gaz içindeki yüzdelerini artırdığı söylenebilir.

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi deneyde benzen, içerisinde IPA (izo propil alkol) bulunan cam şişelerde toplanmıştı. Benzen dönüşümünün hesaplanabilmesi için cam şişelerin kullanılmadan önce ağırlığı tartılmış, deney sonunda da ağırlık tartımı yapılarak elde edilen net çözelti miktarı tespit edilmiştir. Atık odunun kullanıldığı deney için AO-100 kodu, mobilya atıklarının kullanıldığı deney için MA-200, mısır atıklarının kullanıldığı deney için MI-300 ve badem kabuğu atıklarının kullanıldığı deney için BA-400 kodu kullanılmıştır (Çizelge 5.24).

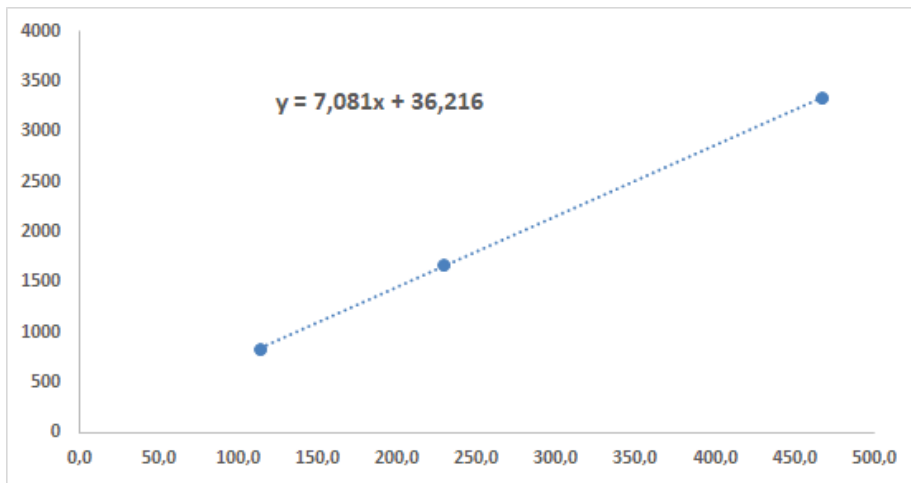
**Çizelge 5.24:** Katran dönüşümü deneyi benzen miktarı hesaplama.

	Deney kodu	Numune ismi	Dara	Brüt	Net
1. DENEY	AO-100	Giriş	341,18	518,98	177,8
	AO-100	750°C	220,97	379,03	158,06
2. DENEY	MA-200	Giriş	221,88	400,6	178,72
	MA-200	750°C	228,96	427,58	198,62
3. DENEY	MI-300	Giriş	224,28	376,09	151,81
	MI-300	750°C	375,96	512,89	136,93
4. DENEY	BA-400	Giriş	224,15	371,75	147,6
	BA-400	750°C	338,47	492,38	153,91

Önceki bölümlerde (Bölüm 4.2) anlatılan yöntem ile kalibrasyon doğrusu yardımıyla, analiz sonuçlarından gaz içerisindeki katran (benzen) içeriği tespit edilmiştir. Kalibrasyon doğrusunu oluşturmak için farklı konsantrasyonlarda standart benzen çözeltileri hazırlanmıştır ve hazırlanan bu çözeltiler GC’ de analiz edilmiştir. Bir koordinat düzlemi oluşturularak GC’ den elde edilen alan değerleri koordinat düzleminin x eksenine yerleştirilmiştir. Çözelti için belirlenen konsantrasyonlar y eksenine yerleştirilmiştir. Grafik üzerinde, standart çözeltilerin konsantrasyon değerlerine karşılık gelen GC alan değerleri işaretlenir ve grafiğin hazırlandığı yazılım (MS Excel) üzerinde konsantrasyon- alan arasındaki korelasyonu tespit eden bir eğim çizgisi eklenir. Böylece, kalibrasyon doğrusu elde edilmiş ve doğruya ait denklem tespit edilmiştir (Şekil 5.27). Daha sonra bu doğru kullanılarak benzen için GC’ den alınan alan değerlerinden konsantrasyona gidilmiştir. Bu yöntemle istenilen konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.25).

**Çizelge 5.25:** Hazırlanan standart çözeltilerin GC sonuçları.

	Konsantrasyon (ppm benzen)	Alan			Ort(Alan)
		1	2	3	
STD1	3337	457,5	485,7	456,7	466,6
STD2	1669	229,4	228,7	229	229,0
STD3	834	113,3	114	113,8	113,7
STD4	417	55,2	55	54,9	55,0
STD5	209	27,7	27,6	27,6	27,6



**Şekil 5.27:** Benzen konsantrasyonuna bağlı oluşturulan kalibrasyon eğrisi.



Hazırlanan bu kalibrasyon doğrusuna göre  $y = 7,081x + 36,216$  denklemi ile ifade edilmektedir. Bu denkleme göre a 7,1, b ise 36,2 değerindedir. Deney sonuçlarına göre GC' den alınan alan değerlerine karşılık benzen miktarları bu denklem ile tespit edilmiştir (Çizelge 5.26).

**Çizelge 5.26:** Kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan benzen miktarları.

	Alan				a	b	Benzen (ppm)
	1	2	3	Ortalama			
AO-100	1072,8	1076,9	1075,8	1075,2	7,1	36,2	7649,4
	648,7	639,6	645,8	644,7	7,1	36,2	4601,3
MA-200	847,6	854,2	851,8	851,2	7,1	36,2	6063,5
	644,9	637,5	644,2	642,2	7,1	36,2	4583,6
MI-300	1048,5	1046,6	1039,4	1044,8	7,1	36,2	7434,6
	423,9	429,8	424,9	426,2	7,1	36,2	3054,1
BA-400	462,1	460,4	456,5	459,7	7,1	36,2	3291,1
	302,5	301,5	302,5	302,2	7,1	36,2	2175,8

AO-100 deneyinde reaksiyona başlamadan önce benzen 1,66 g/h iken reaksiyon sonrası 0,79 g/h değerine düştüğü gözlenmiştir. Yine diğer deneylerde de benzenin reaksiyon sonrası düştüğü, yani katranın parçalandığı görülmektedir. Dönüşüm yüzdesi (Demsash ve Mohan, 2016);

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{F_{\text{Giriş yüzdesi}} - F_{\text{Çıkış yüzdesi}}}{F_{\text{Giriş yüzdesi}}} \times 100 \quad (5.2)$$

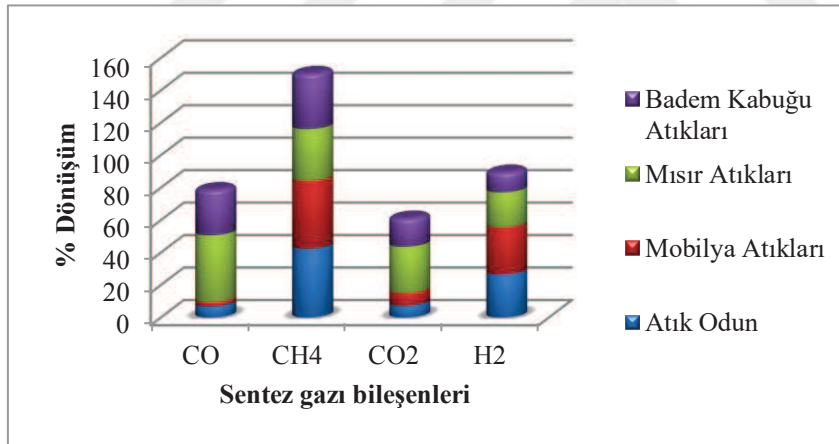
formülü ile hesaplanmaktadır. **Denklemler 5.2'** ye göre hesaplanan dönüşüm miktarlarına bakıldığında; atık odun için benzen dönüşümünün % 52,36, mobilya atığı için benzen dönüşümünün %34,37, mısır atıkları için %34,93 ve badem kabuğu atıkları için %55,32 olduğu görülmüştür.

Metan dönüşümünde ise bu değerler atık odun için %43,51, mobilya atıkları için %42,50, mısır atıkları için % 31,85 ve badem kabuğu atıkları için % 33, 53 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.27).

**Çizelge 5.27:** Katran dönüşümü deney sonucu benzen ve metan dönüşümleri.

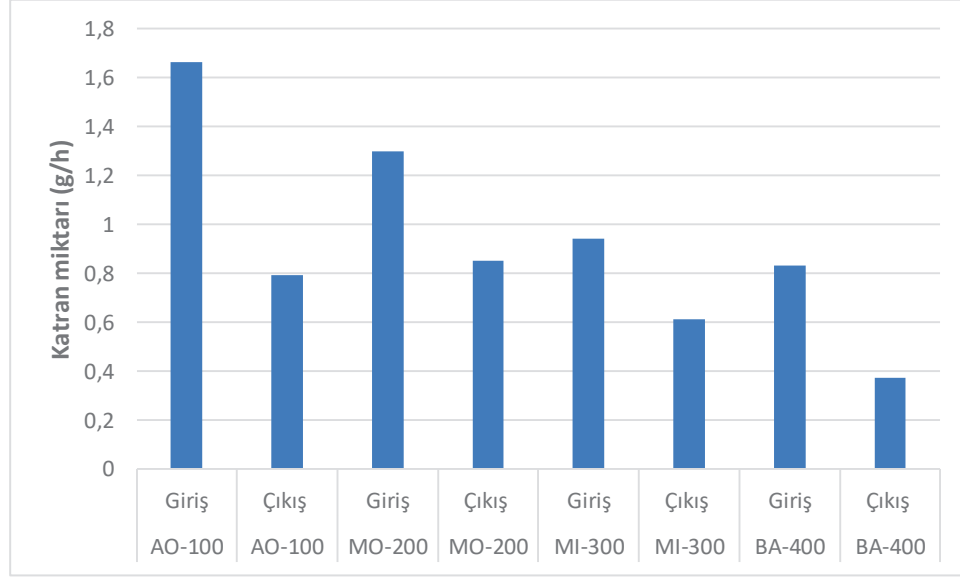
Deney	Numune ismi	Benzen, g/h	Benzen dönüşüm%	Ort. CH <sub>4</sub> dönüşüm%
AO-100	Giriş	1,665	-	-
AO-100	750°C	0,793	52,36	43,51
MA-200	Giriş	1,300	-	-
MA-200	750°C	0,853	34,37	42,50
MI-300	Giriş	0,940	-	-
MI-300	750°C	0,612	34,93	31,85
BA-400	Giriş	0,832	-	-
BA-400	750°C	0,372	55,32	33,53

Deney sonucu metan dönüşümünün, atık odun ve mobilya atıkları verilerinin kullanıldığı deneylerde, diğer deneylere oranla yüksek olduğu görülmektedir. Katranın parçalanma reaksiyonlarında metan reaksiyona girerek gaz içindeki hidrojen ve karbonmonoksit oranını artırmaktadır. En çok hidrojen dönüşümünün atık odun ve mobilya atıklarında olduğu, bu sıralamayı mısır atıkları ve badem kabuğu atıklarının izlediği görülmüştür (Şekil 5.28).



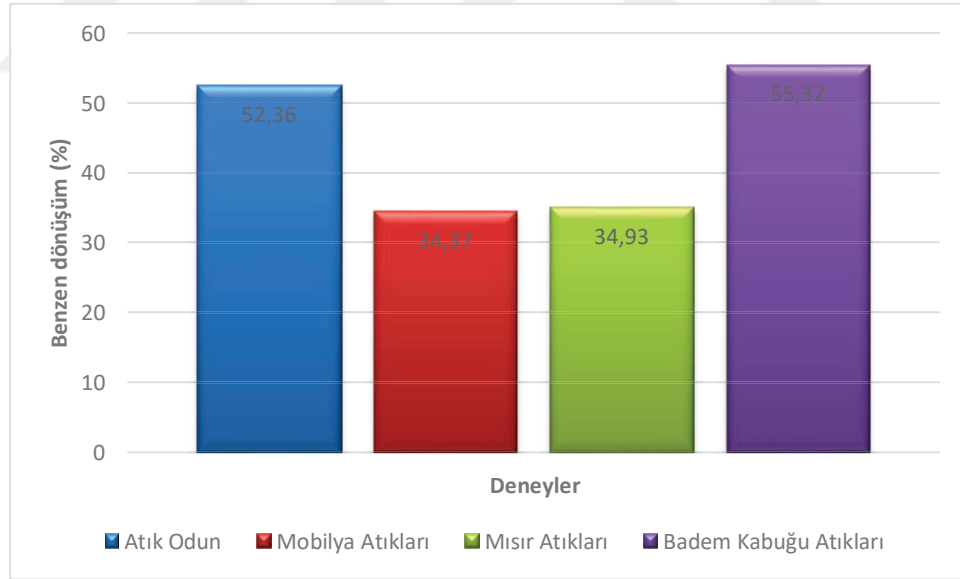
**Şekil 5.28:** Katran dönüşümü deney sonucu sentez gazı bileşenleri dönüşüm yüzdesi.

Şekil 5.29 deney öncesi gaz bileşimindeki katranı ve deney sonucunda kalan katran miktarını (g/h) ifade etmektedir.



**Şekil 5.29:** Katran dönüşümü deneyi giriş ve çıkıştaki sentez gazı içindeki katran miktarları (g/h)

Benzen dönüşüm yüzdelerine göre, en fazla dönüşümün sağlandığı biyokütle badem kabuğu atıkları ve atık odun iken, mısır atığı ve mobilya atıklarının kullanıldığı deneyde diğerlerine oranla daha az dönüşüm gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 5.30).



**Şekil 5.30:** Katran dönüşümü deney sonucu benzen dönüşüm yüzdeleri.

Çalışmada katran dönüşüm değerlerinin beklenenden düşük çıkma sebepleri şu şekilde sıralanabilir;

- Katranın katalitik bölge ile temas süresinin sınırlı olması, termodinamik denge dönüşüm değerinden daha düşük dönüşüm değerlerinin elde edilmesine neden olmaktadır. Geçiş hızının düşürülmesi ile katranın katalitik bölgede kalma süresini artırmak, dolayısıyla termodinamik dönüşüm değerini artırabilmek mümkündür. Bunun için gaz debilerini düşürmek gerekmektedir. Ancak mevcut deney sisteminde bulunan kütsel akış ölçüm (MFC) cihazlarının düşük debilerde salınım yapıp sağlıklı debi kontrolü sağlayamaması nedeniyle gaz debisi azaltılamamıştır.
- Filtrenin katalizör ile kaplanması sırasında; katalizörün yeterince iyi düzeyde filtre üzerinde dağılmamış olması ve nikel taneciklerinin sıcaklıkta sinterlenmiş olması gibi etkiler, katran parçalanma reaksiyonunun gerçekleşmesini mümkün kılan aktif nikel yüzey alanını azaltabilmektedir. Bu durum, benzenin reaksiyona gireceği yeterli sayıda aktif nikel bölgesi bulunamaması nedeniyle, düşük dönüşüm değerlerinin elde edilmiş olmasına neden olabilmektedir.
- Yüksek sıcaklıktaki sentez gazında mümkün olabilen reaksiyonlardan bir tanesi de karbonmonoksitin karbondioksit ve karbona dönüştüğü “Boudouard reaksiyonu” dur. Bu reaksiyon sonucu oluşan “kok” olarak adlandırılan karbon içeriği nikel katalizörlerin aktivitesini kaybetmesine neden olabilmektedir. Bu çalışma sırasında da, deney sonrasında reaktörden çıkarılan diskler üzerinde karbon tozları gözlenmiştir. Dolayısıyla, kok deaktivasyonu nedeniyle de benzen dönüşümünde düşüş yaşanmış olma ihtimali mevcuttur.
- Her deneyde aynı seramik disk kullanılması halinde katalizörün tekrar aktive olabilmesi için, yeni deneye başlamadan önce 60- 90 dk süresince reaktörden  $H_2 + N_2$  geçirilmiştir. AO-100 deneyinde benzen dönüşümü %52 iken, MO-200 ve MI-300 deneylerinde benzen dönüşümü %34 olduğu görülmektedir. Bu düşüşün sebebi;
  - ✓ Biyokütleyle bağlı sentez gazı bileşiminin farklılığı,
  - ✓ Katalitik reaksiyonların etkin bir şekilde gerçekleşmemesi
  - ✓ Katalizörün istenilen düzeyde aktive olamaması gibi nedenlerden biri

veya birkaçından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

### 5.3 Katran Dönüşümü Simülasyon Sonuçları

Deneyde kullanılan sentez gazı giriş verileri simülasyon ortamına aktarılarak katran dönüşümü simüle edilmiştir. Simülasyonda katran dönüşümü Gibbs reaktörü ile modellenmiştir. Gibbs reaktöründe tüm kimyasal reaksiyonlar termodinamik dengeye ulaşacak şekilde gerçekleşmektedir. Bu sebeple her modellemede katranın tamamı parçalanmıştır. Zira yüksek sıcaklık (750°C) ortamında benzenin denge dönüşüm değeri % 100' e yakındır. Sıcaklık ve basıncın reaktör içinde homojen olduğu bu modellemede sentez gazı içindeki diğer bileşenler için de termodinamik dönüşüm değerlerinin geçerli olduğu söylenebilir. Simülasyon sonuçlarına göre atık odun verilerinin kullanıldığı simülasyona göre CH<sub>4</sub>'ün % 97,77 oranı ile dönüşümünün sağlandığı, CO'nin %47,05 değişim oranı ile arttığı, CO<sub>2</sub>'nin %19,3 değişim oranı ile azaldığı ve H<sub>2</sub>'nin %67,09 oranı ile arttığı görülmektedir. Bu değişim miktarlarına göre katran parçalanma reaksiyonlarının tam verimle gerçekleştiği görülmektedir. Metan buhar dönüşümü reaksiyonlarının ise maksimum verimle gerçekleşerek reaksiyon sonucu sentez gazı içindeki CO ve H<sub>2</sub> miktarlarını büyük ölçüde artırdığı gözlenmiştir (Çizelge 5.28).

**Çizelge 5.28:** Atık odunun kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları.

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
Giriş (mol fraksiyonu)	0,0404	0,1889	0,1211	0,1373	0,1614	0,0038	0,3471
Çıkış (mol fraksiyonu)	0,0009	0,1275	0,1781	0,1108	0,2696	0,0000	0,3131
% Değişim	97,77	32,52	47,05	19,3	67,09	100	9,82

Mobilya atıkları verilerinin kullanıldığı simülasyona göre CH<sub>4</sub> gazının %98,26 oranı ile dönüşümü sağlandığı, CO miktarının %22,57 oranı ile arttığı, CO<sub>2</sub> miktarının %9,07 oranı ile azaldığı ve H<sub>2</sub>'nin ise %89,44 oranı ile arttığı görülmektedir. Simülasyon sonuçlarına göre hidrojenin %89,44 değişim oranı ile oldukça önemli miktarda artış gösterdiği görülmektedir(Çizelge 5.29). Hidrojen miktarındaki artışa diğer katran dönüşümü reaksiyonlarının etkisi olduğu düşünülmektedir. Yine aynı simülasyonda CO dönüşümünün, CO<sub>2</sub> dönüşümünün neredeyse üç katı olduğu görülmektedir. Katran dönüşümü sırasında gerçekleşen reaksiyonların rekabet halinde

olduğu söylenmişti, burada da CO oluşumunu sağlayan reaksiyonların daha çok gerçekleştiği söylenebilmektedir.

**Çizelge 5.29:** Mobilya atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları.

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
Giriş (mol fraksiyonu)	0,0268	0,1416	0,1524	0,1235	0,1032	0,0034	0,4490
Çıkış (mol fraksiyonu)	0,0005	0,0893	0,1868	0,1123	0,1955	0,0000	0,4157
% Değişim	98,26	36,93	22,57	9,07	89,44	100	7,46

Mısır atığı verilerinin kullanıldığı simülasyon sonuçlarına göre, CH<sub>4</sub> dönüşümünün %97,54, CO miktarının %92,9 oranıyla arttığı, CO<sub>2</sub> miktarının %30,85 oranı ile azaldığı ve H<sub>2</sub> miktarının %36,41 oranında arttığı görülmektedir (Çizelge 5.30). Bu simülasyonda metan dönüşümü diğer simülasyonlardaki değerlere yakın olmakla beraber CO dönüşümü diğer simülasyon sonuçlarına oranla çok daha yüksek bir dönüşüm göstererek % 92,9 değerini almıştır. Bu simülasyonda hidrojen dönüşümünün, atık odun ve mobilya atığı simülasyonlarındaki hidrojen dönüşümüne oranla azaldığı görülmektedir.

**Çizelge 5.30:** Mısır atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları.

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
Giriş (mol fraksiyonu)	0,0359	0,1546	0,0695	0,1054	0,2106	0,0027	0,4214
Çıkış (mol fraksiyonu)	0,0009	0,1187	0,1341	0,0729	0,2873	0,0000	0,3861
% Değişim	97,54	23,22	92,9	30,85	36,41	100	8,36

Badem kabuğu atıklarının kullanıldığı simülasyonda, CH<sub>4</sub> dönüşümünün %97,16, CO miktarının %68,77 oranı ile arttığı, CO<sub>2</sub> miktarının %29,86 oranı ile azaldığı ve H<sub>2</sub> miktarının %31,11 oranında arttığı görülmüştür. Katranın parçalanması reaksiyonlarıyla gaz bileşimindeki metan ve karbondioksit miktarı azalırken, hidrojen ve karbonmonoksit miktarı artış göstermektedir (Çizelge 5.31).

**Çizelge 5.31:** Badem atıklarının kullanıldığı katran dönüşümü simülasyonu sonuçları.

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
Giriş (mol fraksiyonu)	0,0324	0,1352	0,0840	0,1035	0,2114	0,0021	0,4313
Çıkış (mol fraksiyonu)	0,0009	0,1079	0,1418	0,0726	0,2772	0,0000	0,3996
% Değişim	97,16	20,23	68,77	29,86	31,11	100	7,36

Simülasyon sonuçlarına bakıldığında metan dönüşümünün %97-98, CO değişiminin %27-92, CO<sub>2</sub> değişiminin %11-30, H<sub>2</sub> değişiminin ise %31-86 aralıklarında gerçekleştiği, her birinde CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarının azaldığı, CO ve H<sub>2</sub> miktarının arttığı görülmektedir.

**Çizelge 5.32:** Katran dönüşümü deney sonucu metan ve hidrojen dönüşüm yüzdeleri.

	CH <sub>4</sub> Dönüşümü (%)	H <sub>2</sub> Dönüşümü (%)
Atık odun simülasyonu	97,77	67,09
Mobilya atıkları simülasyonu	98,26	89,44
Mısır atıkları simülasyonu	97,54	36,42
Badem kabuğu atıkları simülasyonu	97,16	31,11

Deney sonuçlarında bu dönüşümlerin neden düşük çıkmış olabileceği anlatılmıştı. Simülasyon sonuçlarının da farklılık göstermesi benzer gerekçelerle izah edilebilir. Özetle, simülasyon sonuçlarının da deney sonuçlarından farklı olma sebepleri ise şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Katran dönüşümü, simülasyonda Gibbs reaktörü ile modellenmiştir. Gibbs serbest enerji minimizasyon prensibi ile çalışan Gibbs reaktöründe kimyasal reaksiyonlar, belirlenen sıcaklık ve basınçta termodinamik kimyasal dengeye ulaşmaktadır. Bu sebeple gerçekleşen reaksiyonlar maksimum dönüşüm sağlama eğilimi göstermektedir. 120 kPa basınç, 750 °C sıcaklıkta metan dönüşümü % 98 değerine kadar çıkmıştır. Katran dönüşümü sonucunda hidrojen dönüşümü ise % 86 değerine kadar çıktığı görülmektedir.
- ✓ Simülasyonda Gibbs reaktörü içinde sıcaklık ve basıncın homojen olduğu kabul edilmiştir. Fakat gerçek sistemde bu homojenlik elde edilememiş olabilmektedir.
- ✓ Yukarıda bahsedildiği gibi simülasyonda termodinamik dengeye göre çalışan “Gibbs reaktörü” kullanılmıştır. Ancak gerçek sistemde ise dönüşüm

belirleyen “reaksiyon kinetiğidir” ve reaksiyon kinetiğinin sonsuza gittiği noktada ancak termodinamik dönüşüm değerleri elde edilebilir. Termodinamik denge koşullarına etki eden sıcaklık ve basınç parametrelerinin yanısıra, reaksiyon kinetiğini belirleyen durumlar; reaktörde kalma süresi, katalizörün aktifliğı, aktif yüzey alanı vb parametrelerdir.





## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Aspen HYSYS programı kullanılarak, farklı biyokütle kaynaklarından sentez gazı ve hidrojen üretimi için kimyasal bir proses simülasyon modeli geliştirilmiştir. Yapılan bu modelleme çalışmasında, çeşitli parametrik çalışmalar ile su gaz dönüşüm reaktör sıcaklığı, H<sub>2</sub>/CO oranı, reaktör dönüşüm yüzdeleri, sentez gazı bileşimleri, oluşan hidrojen miktarı değerlendirilmiş, hidrojenin maksimize edildiği en uygun çalışma koşullarındaki hidrojen üretim hızı, soğuk gaz verimliliği hesaplanmıştır. Sentez gazındaki katranın dönüşümünde kullanılacak katalitik seramik mum filtrelerin hazırlanması ve aktivite testleri yapılmıştır. Deneyde kullanılan veriler Aspen HYSYS paket programına aktarılarak simüle edilmiştir.

Simülasyonlarda yapılan parametrik çalışmalara göre, gazlaştırıcı ikinci kademesi sıcaklığının artışı ile H<sub>2</sub> ve CO miktarının, su gaz dönüşüm reaktörü sıcaklığının arttığı; CO<sub>2</sub> miktarının, su gaz dönüşüm reaktör verimi ve bu reaktör çıkışındaki H<sub>2</sub>/CO oranının azaldığı görülmektedir. Sentez gazının şartlandırılması için gereken su miktarının artması ile su-gaz dönüşüm yüzdesinin, üretilen hidrojen miktarının ve su-gaz dönüşüm reaktörü çıkışı H<sub>2</sub>/CO oranının arttığı gözlenmiştir. Fakat su miktarının artmasıyla su-gaz dönüşüm reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar sebebiyle CO<sub>2</sub> artışı da söz konusudur. Aynı zamanda, su miktarına bağlı olarak su-gaz dönüşüm reaktörü sıcaklığının uygun çalışma sıcaklıklarından uzaklaştığı görülmüştür. Bu sebeple, prosese göre uygun şartların belirlenmesi için yapılan parametrik çalışmalar önem arz etmektedir.

Biyokütleden hidrojen üretiminin simülasyon sonuçları değerlendirildiğinde; biyokütle olarak ağaç atıklarının kullanıldığı çalışmada 1,466 kg/h hidrojen üretim miktarı ile en yüksek hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Bu simülasyonda hidrojen üretim hızı %78,99 ve soğuk gaz verimliliği %74 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, ısıl değeri 19398 kJ/kg olan ağaç atıklarının gazlaştırılmasıyla oluşan sentez gazı içeriğinde diğer gazlara oranla daha fazla hidrojen bulunduğu bilinmektedir.

Bu verilere göre; ağaç atıklarından hidrojen üretimi simülasyonu ile üretilen hidrojenin enerjisi 48,84 kW olarak bulunmuştur. Başka bir deyişle, birim kg sentez gazı başına üretilen hidrojenin enerjisi %53 olarak hesaplanmıştır. Bu değeri, sistemde kullanılan biyokütle bakımından değerlendirecek olursak; birim kg ağaç atığından elde edilen hidrojen enerjisi %2,63 kW olarak bulunur. Üretilen hidrojenin enerjisi diğer biyokütlelerden oluşan hidrojenin enerjisiyle karşılaştırıldığında en yüksek değere sahiptir. Proses sonucunda, hidrojenin ayrışması ile atık gaz oluşmaktadır ve bu atık gaz miktarı tüm simülasyonlarda birbirine yakın değerlerdedir. Fakat gaz içeriği ve ısı değerleri farklı olduğundan atık gazların enerjileri de farklılık göstermektedir. Fındık kabuğu ve ağaç atıklarının kullanıldığı simülasyonda elde edilen atık gaz enerjilerinin diğerlerine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yapılan katran dönüşümü deney sonuçlarına göre, atık odun ve mobilya atıklarındaki metan dönüşümünün diğer deneylere oranla daha yüksek olduğu, katranın parçalanma işleminde metanın reaksiyona girerek gaz içindeki hidrojen ve karbonmonoksit oranını artırdığı için en çok hidrojen dönüşümünün de atık odun ve mobilya atıklarında olduğu görülmüştür. Benzen dönüşüm yüzdelerine göre, en fazla dönüşümün sağlandığı biyokütle badem kabuğu atıkları ve atık odun iken, mısır atığı ve mobilya atıklarının kullanıldığı deneyde diğerlerine oranla daha az dönüşüm gerçekleştiği gözlenmiştir.

Deney sonuçları ve simülasyon sonuçlarına göre; ağaç atıkları, atık odun ve mobilya atıklarından üretilen sentez gazı içindeki hidrojen miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Bu atıklar lignoselüloz esaslı odunsu biyokütle kaynakları arasında yer almaktadır. Orman ürünlerinin ana hammaddesi olan odun lignoselüloz özellikleriyle mükemmel bir biyokütle kaynağıdır. Odun tek başına ya da kömür ve diğer biyokütle yakıtlarıyla birlikte kalorifer kazanlarında, elektrik santrallerinde ve gazlaştırma kazanlarında yakıt olarak kullanılabilir. Modern teknolojiler odundan daha fazla enerji almamızı mümkün kılmaktadır. Orman artıklarını yapay gaz üretilmesiyle içten yanmalı motorlarda, yakıt hücrelerinde ya da doğalgaz tesislerinde kullanmak mümkündür. En nihayetinde, daha gelişmiş yakıt üretim teknolojileriyle odunda bulunan selülozik maddelerden biyobenzin, biyomotorin gibi çeşitli sıvı yakıtlar üretilmektedir. Ülkemizde biyoyakıt piyasasının gelişmesiyle de lignoselülozik

odunsu biyokütlelerden gazlaştırma yoluyla hidrojen üretiminin artacağı öngörülmektedir.

Proses simülasyon çalışmaları, yeni tasarım ve çalışma koşullarını belirlemek amacıyla oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmaların sonuçları, biyokütleden hidrojen üretimi prosesinin optimizasyonun yapılması ve tasarımının geliştirilmesine yardımcı olmakta, fosil yakıtlara alternatif bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin, üretim teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Aynı zamanda filtre üzerine kaplama tekniğinin geliştirilmesi ve katalitik filtrenin katran dönüşümü performansının değerlendirilmesi gibi deneysel çalışmalar ile bu teknolojilerin geliştirilmesine katkı sağlanmıştır.





## KAYNAKLAR

- A. Akpınar, M.I. Komurcu, M. Kankal, I.H. Ozolcer, K. Kaygusuz, (2008)** Energy situation and renewables in Turkey and environmental effects of energy use, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12, 2013-2039.
- Achar B, Dutta A, Basu P. (2010).** An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1582-9.
- Al Amoodi N, Kannan P, Al Shoaibi A, Srinivasakannan C., (2013)** Aspen Plus simulation of polyethylene gasification under equilibrium conditions. *Chemical Engineer Comm*, 200, 977–92.
- Anil K, Prasad P, Preeti A, Anuradda G. (2006).** Equilibrium model for biomass gasification. *Advances in Energy Research*, 106-12.
- Anis, S., Zainal, Z. (2011).** Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2355-2377.
- Arena U., Zaccariello L., Mastellone M. L., (2010).** Gasification of Natural and Waste Biomass in a Pilot Scale Fluidized Bed Reactor, *Combust. Sci. and Tech.*, 182: 625–639.
- Asadullah M. (2014).** Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, 118–132.
- Ay S., Atakül H., Özyönüm G. N., Sarioğlan A., Ersöz A., Akgün F., Aksoy P., (2013).** Design studies for monolithic high temperature shift catalysts: Effect of operational parameters, *Fuel Processing Technology* 116, 175-181
- Bac, S., Keskin, S., & Avcı, A. (2017).** Modeling and simulation of water-gas shift in a heat exchange integrated microchannel converter. *International Journal Of Hydrogen Energy*.
- Baloyi, L., North, B., Langmi, H., Bladergroen, B., & Ojumu, T. (2016).** The production of hydrogen through the use of a 77 wt% Pd 23 wt% Ag membrane water gas shift reactor. *South African Journal Of Chemical Engineering*, 22, 44-54.
- Bassyouni, M., ul Hasan, S., Abdel-Aziz, M., Abdel-hamid, S., Naveed, S., Hussain, A., & Ani, F. (2014).** Date palm waste gasification in downdraft gasifier and simulation using ASPEN HYSYS. *Energy Conversion And Management*, 88, 693-699.

- Begum, S., Rasul, M. and Akbar, D. (2014).** A Numerical Investigation of Municipal Solid Waste Gasification Using Aspen Plus. *Procedia Engineering*, 90, pp.710-717.
- Beheshti, S. M., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015).** Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*, 94, 345–352.
- Bocci, E., Di Carlo, A., McPhail, S., Gallucci, K., Foscolo, P., & Moneti, M. et al. (2014).** Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(36), 21876-21895.
- Bosmans, A., Wasan, S., Helsen, L. (2013).** Waste To Clean Syngas: Avoiding Tar Problems. Proc. of 2<sup>nd</sup> International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining, Houthalen-Helchteren, Belgium.
- Cohce, M., Dincer, I., & Rosen, M. (2011).** Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. *Bioresource Technology*, 102(18), 8466-8474.
- Demirbas A. (2004).** Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci*, 30, 219–30.
- Demirbas A. (2005).** Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog Energy Combust Sci*, 31, 171–92.
- Demsash, H., & Mohan, R. (2016).** Steam reforming of glycerol to hydrogen over ceria promoted nickel–alumina catalysts. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41(48), 22732-22742.
- Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D. (2013).** Aspen Plus Simulation of Biomass Gasification in a Steam Blown Dual Fluidised Bed. Book Chapter: Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments, A. Méndez-Vilas (Ed.), Formatex Research Centre.
- DPT, State Planning Organization. Ninth Development Plan (2007-2013),** Prime Ministry of Turkey, Ankara, Turkey, 2010.
- Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z., Yoshida, T. (2005).** Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. *Fuel*, 84(7-8), 869-874.
- Engelen, K., Zhang, Y., Draelants, D. J., Baron, G. V. (2003).** A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H<sub>2</sub>S. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 665-670.
- Ersoz, A., Olgun, H., & Ozdogan, S. (2006).** Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells. *Journal Of Power Sources*, 154(1), 67-73.
- Ersöz, A., DurakÇetin, Y., Sarioğlan, A., Turan, A., Mert, M., & Yüksel, F. et al. (2017).** Investigation of a novel & integrated simulation model for

hydrogen production from lignocellulosic biomass. *International Journal Of Hydrogen Energy* (in press).

- Filipe V.S.Lopes, Carlos A. Grande, Al'rio E. Rodrigues, (2011).** Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science* 66, 303–317.
- Fremaux, S., Beheshti, S., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015).** An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Conversion And Management*, 91, 427-432.
- Furusawa, T., & Tsutsumi, A. (2005).** Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General*, 278(2), 195-205.
- Gao, N., Li, A. and Quan, C. (2009).** A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification. *Bioresource Technology*, 100(18), pp.4271-4277.
- García-Labiano, F., Gayán, P., Diego, L. D., Abad, A., Mendiara, T., Adánez, J., Nacken, M., (2016).** Tar abatement in a fixed bed catalytic filter candle during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 198-206.
- Han, J. and Kim, H. (2008).** The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), pp.397-416.
- Heidenreich, S. (2016).** Tar abatement in a fixed bed catalytic filter candle during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 198-206.
- Heidenreich, S., (2013).** Hot gas filtration – A review. *Fuel*, 104, 83-94.
- Johnston, B., Mayo, M. C., Khare, A., (2005).** Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25(6), pp. 569-585.
- José A. Delgado, A.E. Rodrigues, (2008).** Analysis of the boundary conditions for the simulation of the pressure equalization step in PSA cycles. *Chemical Engineering Science* 63, 4452 -4463.
- Josuinkas, F., Quitete, C., Ribeiro, N., & Souza, M. (2014).** Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Fuel Processing Technology*, 121, 76-82.
- Lemus RG, Duarte JMM., (2010).** Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3929-36.
- Li, C., & Suzuki, K. (2009).** Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 13(3), 594-604.

- Li, C., Hirabayashi, D., & Suzuki, K. (2010).** Steam reforming of biomass tar producing H<sub>2</sub>-rich gases over Ni/MgO<sub>x</sub>/CaO<sub>1-x</sub> catalyst. *Bioresource Technology*, 101(1), S97-S100.
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Liang, D., & Du, L. (2008).** Development of Nano-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst to be Used for Tar Removal in Biomass Gasification. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6224-6229.
- Ligang W, Shaoping X, Li Z, Changhou L, Hui Z, Shuqin L. (2007).** Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 24-31.
- Mansaray KG, Al-Taweel AM, Ghaly AE, Hamdullahpur F, Ugursal VI. (2000).** Mathematical modeling of a fluidized bed rice husk gasifier. *Energy Sources*, 83-98.
- Mansaray, K., Ghaly, A., Al-Taweel, A., Hamdullahpur, F., & Ugursal, V. (1999).** Air gasification of rice husk in a dual distributor type fluidized bed gasifier. *Biomass And Bioenergy*, 17(4), 315-332.
- Milne T.A., Abatzoglou N., Evans R.J. (1998).** Biomass gasifiers “Tars”: their nature, formation, and conversion, NREL/TP-570-25357, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado (US).
- Momirlan, M. and Veziroglu, T., (2005).** The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energysystem for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), pp. 795-802.
- Mondal P, Dang G S, Garg M O., (2011).** Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications – recent developments. *Fuel Process Technology*, 92:1395-410.
- Nakamura S., Kitano S., Yoshikawa K. (2016).** Biomass gasification process with the tar removal technologies utilizing bio-oil scrubber and char bed. *Applied Energy* 170, 186-192.
- Nikoo MB, Mahinpey N., (2008)** Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass Bioenergy*, 32, 1245-54.
- Pala, L., Wang, Q., Kolb, G., & Hessel, V. (2017).** Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. *Renewable Energy*, 101, 484-492.
- Prins, M., Ptasinski, K., & Janssen, F. (2006).** More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31(15), 3458-3470.
- Ramzan, N., Ashraf, A., Naveed, S., & Malik, A. (2011).** Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass And Bioenergy*, 35(9), 3962-3969.
- Rapagna S, Gallucci K., Marcello M., Foscolo P. U., Nacken M., Heidenreich S., Matt M., (2012).** First Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalytic filter candles operating in the fluidized bed gasifier free board, *Fuel*, 97, 718-724.



- Rapagna S., D’Orazio A., Gallucci, K., Foscolo, P. U., Nacken, M., Heidenreich, S., (2014).** Hydrogen Rich Gas from Catalytic Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed Containing Catalytic Filters. *Chemical Engineering Transactions* vol. 37.
- Rapagnà, S., Gallucci, K., Marcello, M. D., Matt, M., Nacken, M., Heidenreich, S., (2010).** Foscolo, P. U. Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier. *Bioresource Technology*, 101(18), 7123-7130.
- Rapagna, S., Jand, N., & Foscolo, P. U. (1998).** Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy*. J. Hydrogen Energy, 23(1), 551–557.
- Rupesh, S., Muraleedharan, C., & Arun, P. (2016).** ASPEN plus modelling of air–steam gasification of biomass with sorbent enabled CO<sub>2</sub> capture. *Resource-Efficient Technologies*, 2(2), 94–103.
- Samiran, N., Jaafar, M., Ng, J., Lam, S., & Chong, C. (2016).** Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 62, 1047-1062.
- Sansaniwal, S., Pal, K., Rosen, M., & Tyagi, S. (2017).** Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 72, 363-384.
- Shen Y., Yoshikawa K., (2013).** Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis- A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 371-392.
- Simeone E, Siedlecki M, Nacken M, Heidenreich S, de Jong W., (2013).** High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterisation during steam–oxygen blown gasification of biomass. *Fuel*, 108, 99–111.
- Sims, R. (2004).** Renewable energy: a response to climate change. *Solar Energy*, 76(1-3), pp.9-17.
- Toklu, E. (2017).** Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235-244.
- Tuomi, S., Kurkela, E., Simell, P., Reinikainen, M., (2015).** Behaviour of tars on the filter in high temperature filtration of biomass-based gasification gas. *Fuel*, 139, 220-231.
- Werther, J., Sanger, M., Hartage, E. U., Ogada, T., Siagi, Z., (2000).** Combustion of agricultural residues. *Progress Energy Combustion Science*, Vol. 26, pp. 1-27.
- Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q., & Gong, Y. (2009).** Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 34(13), 5357-5364.

- Yılmaz S, Selim H., (2013).** A review on the methods for biomass to energy conversion systems design, *Renewable Sustainable Energy Rev*, 25, 420–30.
- Zhang Y, Xiao J, Shen L., (2009)** Simulation of methanol production from biomass gasification in interconnected fluidized beds, *Ind Eng Chem Res*, 48, 5351–9.
- Zhang, S., Song, Y., Song, Y., Yi, Q., Dong, L., & Li, T. et al. (2016).** An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part III: Effects of inorganic species in char on the reforming of tars from wood and agricultural wastes. *Fuel*, 183, 177-184.
- IEA, (2007).** World Energy Outlook.
- TEİAŞ, (2017).** Türkiye Elektrik Sistemi Kuruluş ve Yakıt Cinslerine Göre Kurulu Güç.
- Qinglin H., Mladen E. (2010).** Simulation of Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption for Application in Fuel Cells. Elsevier.
- Xebec, 2014.** What is PSA?. <<http://www.xebecinc.com/technology-what-is-psa.php>> Alındığı tarih: 01.08.2017
- Basu P., (2006).** Combustion and gasification in fluidized beds, Taylor and Francis.
- Aspentech,** <<http://home.aspentech.com/products/engineering/aspens-hysys.>>  
Alındığı tarihi: 02.09.2017

## **EKLER**

**EK A:** Biyokütleden Hidrojen Üretimi Simülasyon Çizelgeleri

**EK B:** Katran Dönüşümü Simülasyon Çizelgeleri



**Çizelge A.1 : Fındık kabuğu simülasyonu akım özellikleri.**

Akım	Buhar Fraksiyonu	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar akış hızı (kmol/h)	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel akış hızı (m <sup>3</sup> /h)	Isı Akış Hızı (kJ/h)
100	1	750	120	0,91	15	0,031	-47196,84
101	1	800	120	0,95	15,00	0,031	-39915,63
K1	0	800	120	0	0	0	0
200	0	25	100	0,22	3,87	0,004	-61537,45
104	1	399,90	110	1,16	18,85	0,035	-101447,43
106	1	400,61	95	1,16	18,85	0,040	-108830,19
K3	0	400,61	95	0	0	0	0
107	0,97	4	90	1,16	18,85	0,040	-125442,91
108	1	4	90	1,13	18,17	0,040	-114575,43
K4	0	4	90	0,04	0,68	0,001	-10867,49
109	1	363,01	1200	1,13	18,17	0,040	-101630,08
K5	1,00	54,88	1190	0,52	16,95	0,022	-113528,65
111	1	54,88	1190	0,61	1,22	0,017	515,68
202	1	746,17	110	0,22	3,87	0,004	-46210,49
102	1	300	110	0,95	15,00	0,031	-55242,54
110	1	51	1190	1,13	18,17	0,040	-113012,97
201	0	25,00	110	0,22	3,87	0,004	-61537,40
103	1	300	110	0,95	14,98	0,031	-55236,94
K2	1	300	110	0,00	0,02	0,000	-5,60
105	1	200	100	1,16	18,85	0,035	-108830,20

**Çizelge A.2 : Fındık kabuğu simülasyonu akım içerikleri.**

Akım	H <sub>2</sub> O (mol kesri)	H <sub>2</sub> (mol kesri)	CO(mol kesri)	CO <sub>2</sub> (mol kesri)	CH <sub>4</sub> (mol kesri)	C(mol kesri)	O <sub>2</sub> (mol kesri)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (mol kesri)	N <sub>2</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> S(mol kesri)
100	0	0,47800	0,38520	0,07630	0,03510	0	0	0,00080	0,024000	0,00060
101	0,02588	0,46882	0,438344	0,02621	0,01712	0	1,04E-21	2,98E-14	0,02306	0,00058
K1	0,02588	0,46882	0,438344	0,02621	0,01712	1,00E-45	1,04E-21	2,98E-14	0,02306	0,00058
200	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
104	0,20569	0,38251	0,35764	0,02138	0,01397	0	8,52E-22	2,43E-14	0,01881	0
106	0,04097	0,54723	0,19292	0,18611	0,01397	0	0	2,43E-14	0,01881	0
K3	0,04097	0,54723	0,19292	0,18611	0,01397	0	0	2,43E-14	0,01881	0
107	0,04097	0,54723	0,19292	0,18611	0,01397	0	0	2,43E-14	0,01881	0
108	0,00885	0,56556	0,19938	0,19233	0,01443	0	0	2,51E-14	0,01944	0
K4	0,99985	0,00000	0,00000	0,00015	0,00000	0	0	7,57E-29	0,00000	0
109	0,00885	0,56556	0,19938	0,19233	0,01443	0	0	2,51E-14	0,01944	0
K5	0,01912	0,06111	0,43089	0,41566	0,03119	0	0	5,43E-14	0,04201	0
111	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
202	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
102	0,02588	0,46882	0,43834	0,02621	0,01712	0	1,04E-21	2,98E-14	0,02306	0,00058
110	0,00885	0,56556	0,19938	0,19233	0,01443	0	0	2,51E-14	0,01944	0
201	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
103	0,02589	0,46909	0,43860	0,02622	0,01713	0	1,04E-21	2,98E-14	0,02307	0
K2	0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0	0	0	0	1
105	0,20569	0,38251	0,35764	0,02138	0,01397	0	8,52E-22	2,43E-14	0,01881	0

**Çizelge A.3 : Badem kabuğu simülasyonu akım özellikleri.**

Akım	Buhar Fraksiyonu	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar akış hızı (kmol/h)	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel akış hızı (m <sup>3</sup> /h)	Isı Akış Hızı (kJ/h)
100	1	750	120	0,64	15	0,023	-23195,08
101	1	825	120	0,70	15,00	0,023	-12900,67
K1	0	825	120	0	0	0	0
200	0	25	100	0,22	3,96	0,004	-62968,55
104	1	301,83	110	0,92	18,94	0,027	-75867,43
106	1	400,91	95	0,92	18,94	0,031	-77688,28
K3	0	400,91	95	0	0	0	0
107	0,88	4	90	0,92	18,94	0,031	-94695,32
108	1	4	90	0,81	16,91	0,029	-62168,88
K4	0	4	90	0,11	2,04	0,002	-32526,44
109	1	364,84	1200	0,81	16,91	0,029	-52841,88
202	0,73	102,27	110	0,22	3,96	0,004	-55059,03
102	1	482	110	0,70	15,00	0,023	-20810,14
201	0	25,00	110	0,22	3,96	0,004	-62968,50
103	1	482	110	0,70	14,98	0,023	-20808,40
K2	1	482	110	0,00	0,02	0	-1,74
105	1	240	100	0,92	18,94	0,027	-77688,68
110	1	50	1190	0,81	16,91	0,029	-61085,53
111	1	48,03	1190	0,29	0,59	0,008	192,78
K5	1	48,03	200	0,52	16,31	0,020	-61278,31

**Çizelge A.4 : Badem kabuğu simülasyonu akım içerikleri.**

Akım	H <sub>2</sub> O (mol kesri)	H <sub>2</sub> (mol kesri)	CO(mol kesri)	CO <sub>2</sub> (mol kesri)	CH <sub>4</sub> (mol kesri)	C(mol kesri)	O <sub>2</sub> (mol kesri)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (mol kesri)	N <sub>2</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> S(mol kesri)
104	0,26430	0,20046	0,16549	0,02148	0,00049	0	1,58E-20	4,78E-20	0,34778	0
106	0,13003	0,33474	0,03122	0,15575	0,00049	0	0	0	0,34778	0
K3	0,13003	0,33474	0,03122	0,15575	0,00049	0	0	0	0,34778	0
107	0,13003	0,33474	0,03122	0,15575	0,00049	0	0	0	0,34778	0
108	0,00887	0,38136	0,03556	0,17743	0,00055	0	0	0	0,39622	0
K4	0,99986	0,00000	0,00000	0,00014	0,00000	0	0	0	0,00001	0
109	0,00887	0,38136	0,03556	0,17743	0,00055	0	0	0	0,39622	0
202	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
102	0,03444	0,26287	0,21701	0,02816	0,00064	0	2,08E-20	6,27E-20	0,45604	0,00085
201	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
103	0,03447	0,26309	0,21719	0,02819	0,00064	0	2,08E-20	6,28E-20	0,45643	0
K2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
105	0,26430	0,20046	0,16549	0,02148	0,00049	0	1,58E-20	4,78E-20	0,34778	0
110	0,00887	0,38136	0,03556	0,17743	0,00055	0	0	0	0,39622	0
111	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
K5	0,01391	0,02990	0,05577	0,27823	0,00087	0	0	0	0,62132	0

**Çizelge A.5 : Mısır atıkları simülasyonu akım özellikleri.**

Akım	Buhar Fraksiyonu	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar akış hızı (kmol/h)	Kütlesel Debi (kg/h)	Hacimsel akış hızı (m <sup>3</sup> /h)	Isı Akış Hızı (kJ/h)
100	1	750	120	0,65	15	0,024	-23503,56
101	1	850	120	0,72	15,00	0,024	-11214,29
K1	0	850	120	0	0	0	0
200	0	25	100	0,27	4,86	0,005	-77279,59
104	1	240,75	110	0,99	19,84	0,029	-88491,28
106	1	400,16	95	0,99	19,84	0,032	-88513,76
K3	0	400,16	95	0	0	0	0
107	0,84	4	90	0,99	19,84	0,032	-108209,49
108	1	4	90	0,83	17,07	0,030	-63849,68
K4	0	4	90	0,15	2,78	0,003	-44359,80
109	1	364,69	1200	0,83	17,07	0,030	-54275,98
202	0,70	102,27	110	0,27	4,86	0,005	-67933,16
102	1	450	110	0,72	15,00	0,024	-20560,65
201	0	25,00	110	0,27	4,86	0,005	-77279,52
103	1	450	110	0,72	14,98	0,024	-20558,11
K2	1	450	110	0,00	0,02	0,000	-2,54
105	1	240	100	0,99	19,84	0,029	-88513,79
110	1	50	1190	0,83	17,07	0,030	-62736,22
111	1	48,08	1190	0,31	0,63	0,009	206,07
K5	1	48,06	200	0,52	16,44	0,021	-62942,29



**Çizelge A.6 : Mısır atıkları simülasyonu akım içerikleri.**

Akım	H <sub>2</sub> O (mol kesri)	H <sub>2</sub> (mol kesri)	CO(mol kesri)	CO <sub>2</sub> (mol kesri)	CH <sub>4</sub> (mol kesri)	C(mol kesri)	O <sub>2</sub> (mol kesri)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (mol kesri)	N <sub>2</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> S(mol kesri)
100	0,00000	0,24887	0,08215	0,12453	0,04238	0	0	0,00320	0,49794	9,29E-04
101	0,03327	0,27524	0,21745	0,02392	0,00044	0	5,90E-20	1,85E-20	0,44884	8,38E-04
K1	0,03327	0,27524	0,21745	0,02392	0,00044	0,0000000	5,90E-20	1,85E-20	0,44884	8,38E-04
200	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
104	0,29778	0,20010	0,15809	0,01739	0,00032	0	4,29E-20	1,35E-20	0,32632	0
106	0,16361	0,33427	0,02392	0,15156	0,00032	0	0	0	0,32632	0
K3	0,16361	0,33427	0,02392	0,15156	0,00032	0	0	0	0,32632	0
107	0,16361	0,33427	0,02392	0,15156	0,00032	0	0	0	0,32632	0
108	0,00887	0,39613	0,02835	0,17958	0,00038	0	0	0	0,38670	0
K4	0,99986	0,00000	0,00000	0,00014	0,00000	0	0	0	6,65E-06	0
109	0,00887	0,39613	0,02835	0,17958	0,00038	0	0	0	0,38670	0
202	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
102	0,03327	0,27524	0,21745	0,02392	0,00044	0	5,90E-20	1,85E-20	0,44884	8,38E-04
201	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
103	0,03330	0,27547	0,21763	0,02394	0,00044	0	5,90E-20	1,86E-20	0,44922	0
K2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
105	0,29778	0,20010	0,15809	0,01739	0,00032	0	4,29E-20	1,35E-20	0,32632	0
110	0,00887	0,39613	0,02835	0,17958	0,00038	0	0	0	0,38670	0
111	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
K5	0,01422	0,03176	0,04546	0,28793	0,00061	0	0	0	0,62002	0

**Çizelge A.7 : Ağaç atıkları simülasyonu akım özellikleri.**

Akım	Buhar Fraksiyonu	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar akış hızı (kmol/h)	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel akış hızı (m <sup>3</sup> /h)	Isı Akış Hızı (kJ/h)
100	1	750	120	1,06	15	0,034	-38049,98
101	1	850	120	1,05	15	0,034	-35368,39
K1	0	850	120	0	0	0	0
200	0	25	100	0,25	4,41	0,004	-70124,07
104	1	426,05	110	1,30	19,39	0,038	-105484,79
106	1	400,09	95	1,30	19,39	0,044	-114713,94
K3	0	400,09	95	0,00	0	0	0
107	0,96	4	90	1,30	19,39	0,044	-133225,56
108	1	4	90	1,25	18,56	0,043	-120016,65
K4	0	4	90	0,05	0,83	0,001	-13208,91
109	1	366,88	1200	1,25	18,56	0,043	-105607,41
K5	0,99	54,82	1190	0,52	17,10	0,022	-118941,17
111	1	54,82	1190	0,73	1,47	0,021	618,27
202	1	838,41	110	0,25	4,41	0,004	-51709,62
102	1	300	110	1,05	15	0,034	-53782,78
110	1	50	1190	1,25	18,56	0,043	-118322,90
201	0	25	110	0,25	4,41	0,004	-70124,01
103	1	300	110	1,05	14,97	0,034	-53775,17
K2	1	300	110	0,00	0,03	0,000	-7,62
105	1	200	100	1,30	19,39	0,038	-114714,66

**Çizelge A.8 : Ağaç atıkları simülasyonu akım içerikleri.**

Akım	H <sub>2</sub> O (mol kesri)	H <sub>2</sub> (mol kesri)	CO(mol kesri)	CO <sub>2</sub> (mol kesri)	CH <sub>4</sub> (mol kesri)	C(mol kesri)	O <sub>2</sub> (mol kesri)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (mol kesri)	N <sub>2</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> S(mol kesri)
100	0	0,55710	0,40690	0,03310	0,00080	0	0	0,00070	0,00070	0,00070
101	0,02173	0,52686	0,42480	0,01594	0,00925	0	6,87E-21	4,58E-15	0,00071	0,00071
K1	0,02173	0,52686	0,42480	0,01594	0,00925	1,00E-45	6,87E-21	4,58E-15	0,00071	0,00071
200	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
104	0,20651	0,42765	0,34481	0,01294	0,00751	0	5,57E-21	3,72E-15	0,00057	0
106	0,04390	0,59026	0,18220	0,17555	0,00751	0	0	3,72E-15	0,00057	0
K3	0,04390	0,59026	0,18220	0,17555	0,00751	0	0	3,72E-15	0,00057	0
107	0,04390	0,59026	0,18220	0,17555	0,00751	0	0	3,72E-15	0,00057	0
108	0,00885	0,61191	0,18888	0,18199	0,00779	0	0	3,86E-15	0,00060	0
K4	0,99986	0,00000	0,00000	0,00014	0,00000	0	0	1,16E-29	0,00000	0
109	0,00885	0,61191	0,18888	0,18199	0,00779	0	0	3,86E-15	0,00060	0
K5	0,02113	0,07307	0,45112	0,43466	0,01860	0	0	9,21E-15	0,00142	0
111	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
202	1	0,00000	0,00000	0	0	0	0	0	0	0
102	0,02173	0,52686	0,42480	0,01594	0,00925	0	6,87E-21	4,58E-15	0,00071	0,00071
110	0,00885	0,61191	0,18888	0,18199	0,00779	0	0	3,86E-15	0,00060	0
201	1,00000	0,00000	0,00000	0	0,00000	0	0	0	0	0
103	0,02174	0,52723	0,42510	0,01595	0,00926	0	6,87E-21	4,59E-15	0,00071	0
K2	0	0	0,00000	0	0	0	0	0	0	1
105	0,20651	0,42765	0,34481	0,01294	0,00751	0	5,57E-21	3,72E-15	0,00057	0

**Çizelge A.9** : Biyokütleden hidrojen üretimi simülasyonları ekipman enerji analizi.

	Isı akış hızı (kJ/h)					
	Q-100	Q-101	Q-102	Q-103	Q-104	Q-105
Fındık kabuğu simülasyonu	7281,21	7382,77	16612,72	12945,34	11382,89	0,051
Badem kabuğu simülasyonu	10294,41	1821,25	17007,04	9327,00	8243,65	0,052
Mısır atığı simülasyonu	12289,27	22,52	19695,73	9573,71	8460,24	0,064
Ağaç atığı simülasyonu	2681,59	9229,87	18511,61	0,058	12715,49	0,058

**Çizelge B.1 : Katran dönüşümü simülasyonları akım özellikleri.**

Simülasyon	Akım	Buhar Fraksiyonu	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Molar akış hızı (kmol/h)	Kütleli Debi (kg/h)	Hacimsel akış hızı (m <sup>3</sup> /h)	Isı Akış Hızı (kJ/h)
Mısır atıkları	1	1	750	120	6,358	142,308	0,214	-406732,510
	2	1	750	120	6,937	142,308	0,225	-338116,367
	3	0	750	120	0	0	0	0
Badem kabuğu atıkları	1	1	750	120	6,211	139,986	0,210	-373778,738
	2	1	750	120	6,704	139,986	0,219	-314564,777
	3	0	750	120	0	0	0	0
Atık odun	1	1	750	120	6,637	158,157	0,226	-597408,310
	2	1	750	120	7,359	158,1583	0,244	-516295,160
	3	0	750	120	0	0	0	0
Mobilya atıkları	1	1	750	120	6,788	161,751	0,232	-424465,189
	2	1	750	120	6,283	161,751	0,218	-478679,174
	3	0	750	120	0	0	0	0

**Çizelge B.2 : Katran dönüşümü simülasyonları akım içerikleri.**

Simülasyon	Akım	CH <sub>4</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> O(mol kesri)	CO (mol kesri)	CO <sub>2</sub> (mol kesri)	H <sub>2</sub> (mol kesri)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (mol kesri)	N <sub>2</sub> (mol kesri)
Mısır atıkları	1	0,03586	0,15461	0,06952	0,10538	0,21060	0,00267	0,42136
	2	0,00088	0,11871	0,13410	0,07287	0,28730	0,00000	0,38615
	3	0,00088	0,11871	0,13410	0,07287	0,28730	0,00000	0,38615
Badem kabuğu atıkları	1	0,03236	0,13524	0,08404	0,10353	0,21140	0,00209	0,43133
	2	0,00092	0,10789	0,14184	0,07261	0,27717	0,00000	0,39957
	3	0,00092	0,10789	0,14184	0,07261	0,27717	0,00000	0,39957
Atık odun	1	0,04038	0,18894	0,12114	0,13726	0,16137	0,00377	0,34714
	2	0,00090	0,12749	0,17814	0,11078	0,26963	0,00000	0,31305
	3	0,00090	0,12749	0,17814	0,11078	0,26963	0,00000	0,31305
Mobilya atıkları	1	0,00051	0,08935	0,18681	0,11227	0,19552	0,00000	0,41555
	2	0,02680	0,14160	0,15240	0,12350	0,10320	0,00350	0,44900
	3	0,00051	0,08935	0,18681	0,11227	0,19552	0,00000	0,41555

**Çizelge B.3 :** Katran dönüşümü simülasyonları ekipman enerji analizi.

Simülasyon	Isı Akış Hızı (kJ/h)
Mısır atıkları	68616,14
Badem atıkları	59213,96
Atık odun	81113,15
Mobilya atıkları	54213,98







## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** GÖKÇEN ÖZKARA

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Yenimahalle / 07.02.1991

**Adres:** Nilüfer/ Bursa

**E-Posta:** ozkara.gokcen@gmail.com

**Lisans:** Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Yüksel F., Ersöz A., **Özkara G.**, (2017). *Farklı Biyokütle Kaynaklarının Gazlaştırılması Yoluyla Üretilen Hidrojen Miktarının Karşılaştırılması ve Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi*. (Özet Bildiri), Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 12,-13 Mayıs 2017 Wellborn Hotel/ Kocaeli, Türkiye.